

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228860

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 C 1/36  
1/00  
1/28  
C 0 9 D 11/00

識別記号

F I  
C 0 9 C 1/36  
1/00  
1/28  
C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全11頁)

(21)出願番号 特願平10-327547

(22)出願日 平成10年(1998)11月4日

(31)優先権主張番号 19749082, 4

(32)優先日 1997年11月6日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト  
BAYER AKTIENGESELLS  
CHAFT

ドイツ連邦共和国デ-51368 レーフエル  
クーゼン(番地なし)

(72)発明者 ジュアン・ゴンザレス-ブランコ  
ドイツ50937ケルン・ケルペナーシュトラ  
ーセ1ア-  
(72)発明者 ベルナー・ホーハイゼル  
ドイツ51061ケルン・ゲルステンカンプ19

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナノメーター級の大きさの無機顔料を含んだインクジェット印刷用インク

(57)【要約】

【課題】 耐光性が改善され、同時に高い光学密度を示す印刷に使用するためのインクジェット印刷用のインクとして用いられるnm級の大きさの無機顔料調合物の提供。

【解決手段】 (a) 元素Ti、Zr、Hf、Si、GeおよびSnの炭化物、窒化物、硼化物および珪化物から成る群から選ばれる平均一次粒径が0.1~50nmの少なくとも1種の顔料、(b) 重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が1000より大きい少なくとも1種の分散剤、および(c) 水から成る顔料調合物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 元素Ti、Zr、Hf、Si、GeおよびSnの炭化物、窒化物、硼化物および珪化物から成る群から選ばれる平均一次粒径が0.1～50nmの少なくとも1種の顔料、(b) 重量平均分子量( $M_w$ )が1000より大きい少なくとも1種の分散剤、および(c) 水から成ることを特徴とする顔料調合物。

【請求項2】 インクジェット法を用い、元素Ti、Zr、Hf、Si、GeおよびSnの炭化物、窒化物、硼化物および珪化物から成る群から選ばれる平均一次粒径が0.1～50nmの少なくとも1種の顔料を含む水性顔料調合物を基質に被覆することを特徴とする水性顔料調合物の被覆方法。

【請求項3】 上記第1項記載の水性顔料調合物の液滴を基質に適用することを特徴とするインクジェット印刷法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【本発明の背景】 本発明はnm級の大きさをもつ無機顔料を含んだ顔料調合物、該調合物の製造法、およびインクジェット印刷用インクとしてのその使用に関する。

【0002】 インクジェット印刷に使用される着色剤は水溶性の染料と有機性の着色用顔料との両方およびカーボンブラックを含んでいる。一般に、有機染料を用いると高度の光沢をもった強い印刷物が得られるが、着色用顔料に比べて耐光性が悪いことが多い。有機性顔料はしばしば光沢および/または透明性に欠けるという欠点をもつおり、その耐光性は種々の用途、例えば戸外の用途に対しては不十分である。特に黒色のインクジェット用の着色剤の分野においては、有機染料および無機性の着色顔料およびカーボンブラックは、両方とも高い光学密度および耐光性に関する所望の性質を未だ充たしてはいない。

【0003】 即ち例えば日本特許62/179,579号には、窒化チタンを含み、製造業者の記載によれば平均粒径が0.7μmよりも大きいTiNが使用された顔料調合物が記載されている。

【0004】 本発明の目的は、耐光性が改善され同時に高い光学密度を示す印刷を得るために使用し得るインクジェット印刷用のインクとして用いられる顔料水性調合物を提供することである。

## 【0005】

【本発明の概要】 本発明は(a) 元素Ti、Zr、Hf、Si、GeおよびSnの炭化物、窒化物、硼化物および珪化物から成る群から選ばれる平均一次粒径が0.1～50nmの少なくとも1種の顔料、(b) 重量平均分子量( $M_w$ )が1000より大きい(好ましくは1000～500,000)少なくとも1種の分散剤、および(c) 水から成る顔料調合物に関する。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0006】顔料

顔料の平均一次粒径は電子顕微鏡によって決定することができるが、これは好ましくは0.5～50nm(さらに好ましくは0.5～30nm)である。顔料の一次粒子は球形の構造をもっていることが好ましい。これらの粒子はまた平均粒径が500nmより小さい(さらに好ましくは150nmより小さい)凝集体または凝固体として存在することができる。

10 【0007】 使用する顔料は結晶性でも無定形でもよいが、好ましくは結晶性である。

【0008】 特に好適な顔料はZrN(紫)、TiN(青黒色)、TiC(黒褐色)、およびSiC(黄橙色)である。

【0009】 nm級の大きさの顔料は例えばヨーロッパ特許明細書650,945号および米国特許5,472,477号記載の方法で得ることができる。使用される好適な方法は化学蒸着法(「CVR法」)であり、この方法によれば大きすぎる粒子を含まない非常に狭い粒径分布をもった高純度の粒子が得られる。

【0010】 このようにして得られた顔料、好ましくは粉末状の顔料の特徴は、平均粒径よりも実質的に大きな一次粒子が完全に存在しないことである。即ちその粉末は平均粒径よりも20%大きな一次粒子は1%よりも少ない量しか含まず、平均粒径よりも50%大きな粒子は殆ど完全に存在しない。

【0011】 本発明の顔料調合物に使用される顔料は一次粒子の形、または一次粒子の凝集物または凝固物として、或いは両者の混合物として存在することができる。

30 凝集物または凝固物とは多数の一次粒子がファン・デル・ワールスの力によって互いに相互作用し合っている粒子、または表面反応または「焼結」によって製造工程中一次粒子が互いに結合した粒子を意味するものとする。

【0012】 使用する顔料の酸素含量は極端に少なく、固体分に関し10重量%より(好ましくは1重量%より、さらに好ましくは0.1重量%より)少ない。他の特徴としては純度が高く、また表面の純度も高いことがある。製造工程の結果、使用される顔料は空気に対して非常に敏感になり、発火性をもっていることさえある。

40 この性質を除去するために、本発明の顔料調合物として使用する前に、これらの顔料をガス/蒸気の混合物で処理することにより一定の方法で表面を変性し、酸化し、或いは不動態化することができる。

【0013】 本発明の調合物に対する適当な着色用顔料は、全体としての粒径が500nmより小さい(好ましくは150nmより小さい、さらに好ましくは2～50nmの範囲)TiNのような顔料を含んでいる。例えば直径が10nmのTiNナノ粒子に対する吸光係数の値は例えば $\lambda 440\text{nm}$ において $1.5 \text{ } 1\text{-}g^{-1}\text{-cm}^{-1}$

50  $\text{m}^{-1}$ 、 $\lambda 760\text{nm}$ において $6.5 \text{ } 1\text{-}g^{-1}\text{-cm}^{-1}$ であ

る。直径が100nmのナノ粒子に対してこれらの値はλ450nmにおいて $12 \text{ } 1 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、λ800nmにおいて $50 \text{ } 1 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。

【0014】ZrNはTiNと同様な性質をもっている。TiNと比較すれば、共鳴波長、従って極大吸収が短波長の緑の領域にあり、分散度が低い場合には紫色効果(purple color effect)を生じる。TiNと同様に、ZrNのナノ粒子も全体としての粒径が300nmより小さい(好ましくは100nmより小さい、さらに好ましくは2~50nmの範囲)着色用顔料として適している。

【0015】成分(a)の顔料は顔料調合物に関し0.05~80重量%(好ましくは0.1~30重量%、さらに好ましくは0.5~20重量%)の量で使用することが好適である。

#### 【0016】分散剤

本明細書において分散剤とは重量平均分子量が1000~500,000g/mol(好ましくは1000~10,000g/mol、さらに好ましくは1000~10,000g/mol)よりも大きい分子を意味する。分散剤は非イオン性、陰イオン性、陽イオン性、または両性の化合物であることができる。

【0017】非イオン性の分散剤の例としてはアルコキシレート、アルカノールアミド、エステル、アミンオキシド、およびアルキルポリグリコシドが含まれる。

【0018】他の適当な非イオン性の分散剤の例としては、アルキレンオキシドとアルキレート化し得る化合物、例えば脂肪族アルコール、脂肪族アミン、脂肪酸、フェノール、アルキルフェノール、アラルキルフェノール、例えばスチレン/フェノール縮合生成物、カルボキシアミド、および樹脂酸との反応生成物が含まれる。これらの例としてはエチレンオキシドと(a)炭素数が6~20の飽和および/または不飽和脂肪族アルコール、(b)アルキル基中の炭素数が4~12のアルキルフェノール、(c)炭素数が14~20の飽和および/または不飽和脂肪族アミン、(d)炭素数が14~20の飽和および/または不飽和脂肪酸、または(e)水素化されたまたは水素化されていない樹脂酸との反応生成物から成る群から選ばれるエチレンオキシド付加物がある。

特に適したエチレンオキシド付加物は5~120モル(好ましくは5~60モル、さらに好ましくは5~30モル)のエチレンオキシドを含む上記(a)~(e)のアルキレート化し得る化合物である。

【0019】非イオン性の重合体分散剤が特に好適である。

【0020】重合体分散剤の例としては「水溶性合成重合体:その性質と挙動(Water-Soluble Synthetic Polymer: Properties and Behavior)」(Philip Molyneux、米国フロリダ州、CRC Pre

ss 1983/84年発行)に記載された化合物を意味するものと了解されたい。

【0021】適当な重合体分散剤の他の例には水に可溶なまたは水に乳化可能な化合物、例えば均質重合体および共重合体、グラフト重合体およびグラフト共重合体、およびランダム・ブロック共重合体がある。特に好適な重合体分散剤の例はAB、BABおよびABC型ブロック共重合体である。ABまたはBAB型ブロック共重合体では、A部分は顔料を結合させる疎水性の均質重合体または共重合体であり、B部分は水性媒質中に顔料を分散させる親水性の均質重合体、共重合体またはその塩である。この種の重合体分散剤およびその合成法は例えばヨーロッパ特許明細書518,225号および同556,649号に記載されている。

【0022】適切な重合体分散剤の他の例はポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(オキシメチレン)、ポリ(トリメチレンオキシド)、ポリ(ビニルメチルエーテル)、ポリエチレンイミン、ポリ(アクリル酸)、ポリアリールアミド、ポリ(メタクリル酸)、ポリメタクリルアミド、ポリ(N,Nジメチルアクリルアミド)、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリ(N-アクリルグリシンアミド)、ポリ(N-メタクリルグリシンアミド)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(酢酸ビニル)、ポリビニルアルコール/ポリ酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルオキサゾリドン、およびポリビニルメチルオキサゾリドンである。

【0023】天然産の重合体分散剤、例えばセルロース、澱粉、ゼラチン、またはこれらの誘導体も重要な重合体分散剤である。アミノ酸単位をベースにした重合体、例えばポリリシン、ポリアスパラギン酸(polyaspartic acid)等も特に適している。

【0024】陰イオン性分散剤の例には硫酸アルキル、エーテルサルフェート、エーテルカルボキシレート、燐酸エステル、スルフォスクシネート、スルフォスクシナメート、パラフィンスルフォネート、オレフィンスルフォネート、サクロシネート、イソチオネート、タウレート、およびリグニン型の化合物が含まれる。

【0025】陰イオン性分散剤は特に好適である。

【0026】特に適した陰イオン性分散剤は芳香族スルфон酸とフォルムアルデヒドとの縮合生成物、例えばフォルムアルデヒドとアルキルナフタレンスルфон酸又はフォルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸および/またはベンゼンスルфон酸との縮合生成物、置換された又は置換基されていないフェノールとフォルムアルデヒドおよび重亜硫酸ナトリウムとの縮合生成物である。

【0027】ナフトールとアルカノールとの反応、アルキレンオキシドとの付加反応、および末端のヒドロキシル基がスルフォ基、またはマレイン酸、フタル酸また

は琥珀酸のモノエスチルに少なくとも部分的に変化する反応によって得られる縮合生成物も適している。

【0028】他の適当な分散剤はスルフォスクシネートおよびアルキルベンゼンスルフォスクシネート基から得られるもの、および硫酸化したアルコキシレート化脂肪族アルコールまたはその塩から得られるものである。アルコキシレート化脂肪族アルコールは特に、エチレンオキシド単位を5~120個(好ましくは5~60個、さらに好ましくは5~30個)含む飽和または不飽和のC<sub>6</sub>~C<sub>22</sub>脂肪族アルコール、特にステアリルアルコールを意味するものと了解されたい。特に好適なものは8~10個のエチレンオキシド単位でアルコキシレート化されたステアリルアルコールである。硫酸化されたアルコ\*

アクリルアミド  
アクリルアミド  
アクリル酸  
アクリル酸  
アクリル酸  
アクリル酸  
N-アクリルグリシンアミド  
メタクリルアミド  
メタクリル酸  
メタクリル酸  
メタクリル酸  
メタクリル酸

他の陰イオン性分散剤としてはステレン/マレイン酸無水物共重合体、それと上記のアクリル単量体との共重合体、およびポリウレタンをベースにした重合体がある。

【0032】他の適当な重合体分散剤は陰イオン性のビニル単量体が基質重合体にグラフト化したグラフト重合体およびグラフト共重合体である。基質重合体として使用される重合体は合成または天然の保護コロイドであることができる。

【0033】リグノスルフォネート、例えば亜硫酸法またはクラフト法によって得られるものも特に適している。これらは、部分的に加水分解、酸化、プロポキシル化、スルфон化、スルフォメチル化、またはジスルфон化し、公知方法により例えば分子量またはスルфон化度によって分別された生成物であることが好ましい。亜硫酸リグノスルフォネートおよびクラフトリグノスルフォネートの混合物も良好な効率をもっている。重量平均分子量が1000~100,000よりも大きく、活性リグノスルフォネート含量が少なくとも80%で、好ましくは多価の陽イオン含量が低いリグノスルフォネートが極めて適している。スルфон化度は広い範囲で変えることができる。

【0034】陽イオン分散剤の例には第4級アルキルアノニウム化合物およびイミダゾールが含まれる。

【0035】陽イオン性の重合体分散剤は特に好適である。

\*キシレート化脂肪族アルコールは塩として、特にアルカリ金属塩またはアミン塩、好ましくはジメチルアミン塩としてして存在していることが好適である。

【0029】陰イオン性分散剤の他の例はポリ(アクリル酸)、ポリ(エチレンスルфон酸)、ポリ(スチレンスルфон酸)、ポリ(メタクリル酸)およびポリ磷酸の塩である。

【0030】陰イオン性分散剤の他の例には例えば下記リストに記載されたアクリル単量体の組み合わせからランダム共重合体、交互共重合体またはグラフト共重合体にした共重合体が含まれる。

### 【0031】

アクリル酸  
アクリロニトリル  
N-アクリルグリシンアミド  
アクリル酸エチル  
メタクリル酸メチル  
メチレンブチロラクタム  
N-イソプロピルアクリルアミド  
メタクリル酸  
メタクリル酸ベンジル  
メタクリル酸ジフェニルメチル  
メタクリル酸メチル  
スチレン

【0036】陽イオン性重合体分散剤の例はポリエチレンイミンの塩、ポリビニルアミン、ポリ(2-ビニルビリジン)、ポリ(4-ビニルビリジン)、ポリ(塩化ジアリルジメチルアンモニウム)、ポリ(4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩)、およびポリ(2-ビニルビペリジン)である。

【0037】両性分散剤の例にはベタイン、グリシンエート、プロピオネート、およびイミダゾリンが含まれる。

【0038】ポリ電解質として一緒に分類される陰イオン性重合体および陽イオン性重合体は、水性相および/または有機相中で完全にまたは部分的に解離することができる。

【0039】さらに本発明は(a)元素Ti、Zr、Hf、Si、GeおよびSnの炭化物、窒化物、硼化物および珪化物から成る群から選ばれる平均一次粒径が0.1~50nmの少なくとも1種の顔料、(b)スルファン酸エスチル、アルキルベンゼンスルフォネート、硫酸化されたアルコキシレート化脂肪族アルコールまたはその塩、エーテルサルフェート、エーテルカルボキシレート、磷酸エスチル、スルフスクシネート、スルフォスルホシナメート、パラフィンスルフォネート、オレフィンスルフォネート、サクロシネート、イソチオネート、タウレート、リグニン型の化合物、芳香族スルфон酸とフルムアルデヒドとの縮合生成物、例えばフルムアルデヒドとアルキルナフタレンスルfon酸との縮合生

成物またはフォルムアルデヒドとナフタレンスルfonyl酸および／またはベンゼンスルfonyl酸との縮合生成物、および置換基をもっていないフェノールとフォルムアルデヒドおよび重亜硫酸ナトリウムとの縮合生成物、およびナフトールとアルカノールとの反応、アルキレンオキシドとの付加反応、および末端のヒドロキシル基がスルフオキジ、またはマレイン酸、タル酸または琥珀酸のモノエステルに少なくとも部分的に変化する反応によって得られる縮合生成物、およびアミノ酸単位から成る重合体、特にポリリジンまたはポリアスパルチニ酸から成る陰イオン性分散剤、第4級アルキルアンモニウム化合物およびイミダゾール～成る陽イオン性分散剤、グリシネート、プロピオネート、およびイミダゾリンから成る両性分散剤、およびアルコキシレート、アルカノールアミド、エステル、アミノオキシド、およびアルキルポリグリコシド、およびアルキレンオキシドとアルキレート化し得る化合物、例えば脂肪族アルコール、脂肪族アミン、脂肪酸、フェノール、アルキルフェノール、アラルキルフェノール、例えばスチレン／フェノール縮合生成物、カルボキシアミド、および樹脂酸との反応生成物から成る非イオン性分散剤から成る群から選ばれる重量平均分子量( $M_w$ )が1000以下の少なくとも1種の分散剤から成る顔料調合物が提供される。

【0040】これらの分散剤の例としては(a)炭素数が6～20の飽和および／または不飽和脂肪族アルコール、(b)アルキル基中の炭素数が4～12のアルキルフェノール、(c)炭素数が14～20の飽和および／または不飽和脂肪族アミン、(d)炭素数が14～20の飽和および／または不飽和脂肪酸、または(e)水素化されたまたは水素化されていない樹脂酸とエチレンオキシド反応生成物から成る群から選ばれるエチレンオキシド付加物がある。特に適したエチレンオキシド付加物は5～120モル(好ましくは5～60モル、さらに好ましくは5～30モル)のエチレンオキシドを含む上記(a)～(e)のアルキレート化し得る化合物である。

【0041】使用する分散剤は使用する顔料の量の和に関し0.1～200重量%(好ましくは0.5～100重量%)の量で用いることが好適である。

【0042】さらに本発明の調合物は成分(d)として有機溶媒を含むことができる。

【0043】適当な有機溶媒(d)は脂肪族C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソブロパノール、n-ブロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、またはt-ブタノール、脂肪族ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、またはジアセトンアルコール、ポリオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、平均分子量が100～4000g／モル(好ましくは400～1500g／

モル)のポリエチレングリコール、またはグリセロール、モノヒドロキシエーテル、好ましくはモノヒドロキシアルキルエーテル、特に好ましくはグリコールモノ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)エーテル、例えばエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、チオグリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、またはトリエチレングリコールモノエチルエーテル、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、1、3-ジメチルイミダゾリドン、アセトアミド、例えばジメチルアセトアミド、およびフォルムアミド、例えばジメチルフォルムアミドである。上記溶媒の混合物も適している。

【0044】有機溶媒の量は好ましくは顔料調合物に関し1～40重量%(さらに好ましくは2～20重量%)である。

【0045】好ましくは水と有機溶媒との量は顔料調合物に関し20～99重量%(さらに好ましくは30～97重量%)を成している。

【0046】本発明の顔料調合物は、使用される分散剤の他に、さらに陽イオン性、陰イオン性、両性および／または非イオン性の、例えば「表面活性剤ヨーロッパ、ヨーロッパで得られる表面活性剤要覧(Surfactants Europa, A Directory of Surface-Active Agents available in Europa)」(Gordon L. Hollis編、英國Cambridge、Royal Society of Chemistry 1995年発行)記載の表面活性剤を含んでいきことができる。

【0047】使用する分散剤がイオン性の基を含んでいる場合、これらの助剤は好ましくは非イオン性であるか、同じイオン特性をもっていかなければならない。

【0048】他の添加剤の中にはテルペン、テルペノイド、脂肪酸、および脂肪酸エステルから成る群から選ばれる化合物が含まれる。これらの中で好適な化合物に

40 は、オシメン、ミルセン、ゲラニオール、ネロール、リナロール、シトロネロール、ゲラニアール、シトロネラール、ネラール、リモネン、メントール、例えば(-)-メントール、メントン、または複環式モノテルペン、炭素数6～22の飽和および不飽和脂肪酸、例えばステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、およびリノレイン酸、およびこれらの混合物が含まれる。

【0049】さらに好適な具体化例においては、本発明の顔料調合物は成分(a)の顔料および成分(b)の分散剤の他に、さらに成分(e)の着色剤を含んでいる。

50 この種の適当な着色剤の例は他の有機および無機の顔料

およびカーボンブラックである。

【0050】特に適したカーボンブラックはファーナス・カーボンブラックまたはガス・カーボンブラックから得られる酸性ないしアルカリ性のカーボンブラック、および化学的又は物理的に変性されたまたは後処理されたカーボンブラック、並びに無機顔料、例えば硫化亜鉛、ウルトラマリン、酸化鉄、コバルトブルー、および酸化クロム顔料、および微粒子の酸化物の形をした顔料、例えば二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ニッケル、アルミニナ、および微粒子の金属、例えば銅、鉄、またはアルミニウム、および有機性の着色剤、例えばアゾ、ジアゾ、ポリアゾ、アントラキノン、およびチオインジゴ系列の顔料、並びに多環式顔料、例えばフタロシアニン、キナクリドン、ジオキサジン、イソインドリノン、ナフタレンテトラカルボン酸、およびペリレンおよびペリレンテトラカルボン酸系列、およびペリノン、インジゴイド、チオインジゴイド、およびジケトピロロピロール系列から得られるもの、およびアゾ、アゾメチンまたはメチン染料またはレーキ染料の金属錯体、例えばスルフォン酸基、および/またはカルボン酸基を含むCa、MgおよびAlレーキ染料である。

【0051】他の使用可能な着色剤には水溶性の有機染料または白化剤、例えば酸性染料または塩基性染料、または水に不溶な染料、例えば分散染料が含まれる。分散染料の例としては、アゾ、ジアゾ、アントラキノン、クマリン、イソインドレニン、キノリン、およびメチン系列の染料が含まれる。

【0052】好ましくはこれらの成分(e)の付加的な着色剤は、調合物に関し0~80重量% (さらに好ましくは0~65重量%) の量で使用される。調合物の中にさらに着色剤が存在する場合には、顔料(a)を低い割合に保つことが有利である。着色剤(e)対顔料(a)の割合が0.05~1.0 (好ましくは0.2~5) 程度の低い値の場合でも、有利な性質が得られ、特に成分(a)を含まない通常のインクジェット用のインクに比べ耐光性がかなり改善される。

【0053】この点に関する特に好適な着色剤はカーボンブラックおよび黒色の水溶性の染料、およびヨーロッパ特許明細書356,980号 (特に実施例1および2)、および米国特許4,963,189号に記載されたものである。

【0054】従って本発明によればまた成分(a)の少なくとも1種の顔料、好ましくは上記成分(b)の少なくとも1種の分散剤、水、および有機および無機顔料およびカーボンブラックから成る群から選ばれる成分

(a)以外の着色剤(e)から成る顔料調合物が提供される。

【0055】さらに、例えばインクジェット印刷用のインクとして使用する場合、印刷用のインクの安定性、印刷挙動、および紙の上での乾燥挙動に悪影響を与えない

限り、本発明の顔料調合物はインクの粘度を調節する試薬、例えばポリ(ビニルアルコール)、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、および当業界の専門家に公知の他の試薬を含んでいることができる。

【0056】顔料調合物はまた防腐剤(殺菌剤)、他の温潤剤または表面活性剤、スペーサー(Abstandshalter)、艶消し剤、安定剤、さらに紫外線安定剤、可塑剤、潤滑剤、および必要に応じpH調節剤のような添加剤を含んでいることができる。適當な殺菌剤の例はイソチアゾロンおよびベンゾイソチアゾロンである。

【0057】適當なスペーサーまたは艶消し剤は平均粒径が特に0.2~30μmの範囲にあり、例えばドイツ特許3,331,542号に記載されているようなものである。

【0058】スペーサーは好ましくは水に不溶でインクに使用される溶媒添加剤に対して抵抗性をもっている。適當なスペーサーまたは艶消し剤の例はポリ(メチルメタクリレート)、ポリスチレン、スチレン/ジビニルベンゼン共重合体、交叉結合したポリ(メチルメタクリレート)、および交叉結合したまたはしないポリビニルトルエンである。

【0059】適當な安定剤はo-、m-およびp-ジヒドロキシベンゼン、ヒドロキシクロマン、5-ヒドロキシクマラン、スピロクロマン、スピロインダン、p-アルコキシフェノール、立体障害をもったフェノール、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン、アミノフェノール、アミノアニリン、立体障害をもったアミン、エスチル化またはエーテル化されたフェノール性ヒドロキシル基を含む誘導体またはアシル化またはアルキル化された芳香族アミノ基を含む誘導体、および金属錯体である。

【0060】特に適した安定剤は立体障害をもったアミン、特に2,2,6,6-テトラアルキルビペリジンをベースとした化合物、特に少なくとも1個の共有結合した2,2,6,6-テトラアルキルビペリジン部分を含む2,2,6,6-テトラアルキルビペリジンをベースとした化合物である。

【0061】多くの場合着色した画像安定剤の特定な組み合わせを用いると特に有効であることが分かった。

【0062】適當な紫外線吸収剤は例えばドイツ特許明細書19,503,885号に記載されている。

【0063】可塑剤および潤滑剤は例えば、柔らかい芯と交叉結合したかたい外皮から成るか、柔らかい中間層を含む柔らかい芯とかたい外皮とから成る芯/外皮型ラテックスであることができる。

【0064】pH調節剤の例はNaOH、アンモニア、またはアミノメチルプロパノール、およびN,N-ジメチルアミノエタノールである。

【0065】防腐剤の例はメチル-およびクロロメチル

-3-イソチアゾリノン、3-ベンゾイソチアゾリノン、またはこれらの混合物である。

【0066】本発明のさらに特殊な具体化例においては、本発明の顔料調合物は、成分(a)および(b)、および適宜(c)および(d)を含む他に、立体障害をもったアミン、特に2,2,6,6-テトラアルキルビペリジンをベースとした化合物、特に少なくとも1個の共有結合した2,2,6,6-テトラアルキルビペリジン部分を含む2,2,6,6-テトラアルキルビペリジンをベースとした化合物を含んでいる。

【0067】本発明の好適な顔料調合物は(a)顔料調合物に関し0.05~80重量% (好ましくは0.1~30重量%、さらに好ましくは0.5~20重量%) の少なくとも1種の成分(a)の顔料、(b)顔料(a)の使用量に関し0.1~200重量% (好ましくは0.5~100重量%) の成分(c)の分散剤、(c)顔料調合物に関し10~98重量% (好ましくは30~98重量%) の水、および(d)顔料調合物に関し0~40重量% (好ましくは1~40重量%、より好ましくは2~20重量%) の少なくとも1種の有機溶媒を含んでいる。

【0068】好適な組成物においては、成分(a)はTiN、ZrN、TiCまたはSiCであり、インクジェット用の黒色着色顔料は特にTiNまたはTiCである。

【0069】本発明はさらに、nm級の大きさの結晶の形をした成分(a)の顔料を、隨時用いられる着色剤(e)、分散剤(d)の少なくとも一部、および必要に応じさらに他の添加剤と一緒に均一化し、得られた混合物に対し随时乾式または湿式粉碎処理を行うインクジェット印刷用の印刷インクの製造法に関する。

【0070】本発明の顔料調合物の製造法は、水および/または極性有機溶媒中において成分(a)の顔料の表面を変性し、顔料製造工程で得られた「粗製顔料」を所望の微粉末の形に変え、その細分化または解凝聚化を行う工程を隨時含んでいる。これを達成する方法は例えばヨーロッパ特許明細書650,945A2に記載されている。

【0071】成分(a)の顔料の解凝聚化を行う他の方法には、希薄な、半分程度の濃度のアンモニアで顔料粉末を予備処理する方法がある。しかし濃アンモニア中において加熱還流させ、次いで50~250°Cで乾燥することにより成分(a)の顔料の予備処理を行うことができる。

【0072】成分(a)の顔料の他の可能な予備処理法は、例えば2本ロール混練機で少なくとも一部の重合体分散剤(b)と一緒に混練りする方法である。

【0073】成分(a)を含む本発明の顔料調合物、および成分(e)の顔料または例えば水に不溶な着色剤を含む顔料調合物は、先ずそれを別々に製造し、次い

で混合して所望の顔料調合物にすることができる。

【0074】一般に、必要に応じ表面処理した後に使用できる顔料(即ち成分(a))、および粉末または水で湿らせたプレスケーキの形の任意の随时使用される水に不溶な着色剤(即ち顔料(e))、および分散剤および水(好ましくは脱イオン水)の一部を、必要に応じ予備的に粉碎した後、攪拌式の槽、溶解機、または同様な装置に導入し、均一な混練りされた懸濁液が得られるまで均一化を行う。

10 【0075】混練りされた懸濁液はまた、後の微細混練り工程で蒸発させて取り除くことができる低沸点の溶媒(沸点が150°Cより低い)を含んでいることができる。しかし混練りされた懸濁液は高沸点の溶媒、または混練り助剤、発泡防止剤または潤滑剤のような他の添加剤を含んでいることもできる。

【0076】成分(a)の温潤粉碎、または必要に応じ成分(e)、あるいは成分(e)と成分(a)との温潤粉碎は、予備的な粉碎を含むばかりでなく、微細混練り工程をも含んでいる。この操作中懸濁液の顔料の濃度

20 は、好ましくは出来上がった製品の顔料調合物または印刷インクにおける所望の濃度よりも高い濃度にしなければならない。温潤粉碎操作の後で顔料の濃度を所望の最終値に調節することが好ましい。予備的な粉碎の後で混練りを行い粒子の所望の細かい分散物をつくる。この混練りを行う適当な装置は例えば捏和機、ロールミル、スクリュー型捏和機、ボールミル、ローター/ステーター型ミル、溶解機、コランダムの円盤ミル、振動ミル、および好ましくは連続的にまたはバッチ式で装入できる直径0.1~5mmの摩碎媒体をもった攪拌式高速ボール

30 ミルである。摩碎媒体はガラス、セラミックス、または金属(例えば鋼)からつくることができる。混練り温度は好ましくは0~250°Cの範囲であるが、通常は室温であり、成分(b)の分散剤および随时使用される表面活性剤の疊り点よりも低いことが好ましい。

【0077】同様に好適な操作方法においては、高圧のホモゼナイザーまたはジェット・ホモゼナイザー(ドイツ特許明細書19,536,845号に記載)の中で混練りを部分的にまたは完全に行い、その結果として懸濁液中における摩碎媒体の摩耗量、または摩碎媒体から可溶性の物質(例えばガラス球から出るイオン)が放出される量を最小限度に抑制するか、または完全にこれを避けることができる。

【0078】希釈工程においては、得られた顔料調合物を公知方法で水の中で残った量の分散剤および必要に応じ他の添加剤と混合し、得られた混合物を均一化し、所望の顔料最終濃度および該調合物または印刷インクの色調を与える。この工程の間、例えば希釈液中において細かい顔料粒子が再び凝聚するのを防ぐために、さらに分散剤を加えることが望ましい。

50 【0079】安定化を行うために、顔料の濃厚組成物を

製造する混練り工程において十分量の分散剤を加える顔料製造法が特に有利である。この工程の後または水で希釈した後に、好ましくは溶液中に存在し顔料に吸着されていない分散剤および／または任意の過剰な表面活性剤を除去し、次いで顔料調合物の残りの部分を加えて顔料調合物の標準化を行い、その濃度を所望の濃度に調節する。

【0080】溶液中に存在する分散剤を取り除く一つの方法は、例えば懸濁液を遠心分離にかけた後、上澄液をデカンテーションする方法である。膜を使う方法またはマイクロ濾過法も適している。

【0081】さらに他の添加剤、例えばポリウレタンまたはアクリル重合体を必要に応じ加え、耐水性をさらに改善することができる。これらの添加剤は水溶性または水で乳化し得る種類であるか、または(d)中に存在する成分の一つに可溶であることができる。

【0082】好適な操作法においては、顔料調合物の混合および均一化はジェット・ホモゼナイザーまたは高圧ホモゼナイザーを用い、泡が生じるのを防ぎ、また可能な再凝集化を避けるようにする。

【0083】顔料調合物の標準化を行い所望の濃度に調節する場合、同時にインクの粘度、色度、色調、密度、および表面張力を所望の値に調節する。

【0084】顔料調合物を印刷用インクとして用いる前に、必要に応じインクを例えば0.5～5μmの膜またはガラス・フィルターのような細かいフィルターを用いて通過する。

【0085】一般に、通常のインクジェット・プリンター用に使用するためにインクの物理的特性を調節するが、この場合表面張力は好ましくは20～70mN/mであり、粘度は好ましくは20mPa秒より低く（さらに好ましくは0.5～10mPa秒）なければならぬ。

【0086】本発明に使用される印刷用インクおよび本発明の印刷用インクは、インクジェット印刷を行う際の印刷用インクとして用いると、優れた耐光性および高度の光学密度を有する印刷物を与え、またさらに次のような利点をもっている。広い温度範囲に亘って分散および貯蔵安定性が優れている。印刷ヘッドの詰まり（凝固）が起こらない。種々の基質、例えば木質纖維を含まない紙（上質紙）、中程度の品質の紙、サイジングして被覆した紙、重合体フィルム、およびオーバーヘッド・プロジェクター用の透明フィルム上において高度の耐水性および移動抵抗性をもった印刷物が得られる。染料インクまたは他の顔料をえたインクと一緒に使用した場合でも、多色印刷での滲み出しがない。

【0087】上記の顔料調合物は例えばインクジェット印刷用の印刷インクとして使用される。

【0088】本発明はさらに、インクジェット法を使用し、一次粒子の平均粒径が0.1～50nmの元素T

i、Zr、Hf、Si、GeおよびSiの炭化物、窒化物、硼化物、および珪化物から成る群から選ばれる少なくとも1種の顔料を含む水性顔料調合物で基質を被覆する方法に関する。

【0089】これらの水性顔料調合物は好ましくは分散剤、特に上記に記載した分散剤を含んでいる。好適な成分および使用量は上記の通りである。好適な基質は上記および下記に記載されたものである。

【0090】インクジェット印刷またはインクジェット法は公知であり、通常インクジェット印刷ヘッドの受器に印刷用インクを充たし、インクを小さい液滴の形で基質に噴霧することにより行われる。液滴の形でのインクの放出は好ましくはビエゾ電気特性をもった結晶、加熱した針（パブル・ジェット法または熱ジェット法）、またはインク系に圧力をかける機械的圧力増加法によりインクの液滴を放出させることによって行われる。液滴は1個またはそれ以上の小さいノズルから放出された後、基質、例えば紙、木材、織物、プラスティックス、または金属上に選択的に衝突させられる。電子的制御系を用い、個々の液滴は基質上で一緒になり、グラフ文字またはパターンを与える。別法として静電反射法を使用しインクジェットは液滴の形の小さい容積で基質へと送られる。

【0091】下記実施例により本発明の調合物および該組成物の使用法を詳細にを例示する。特記しない限り温度はすべて摂氏単位であり、割合はすべて重量%である。

### 【0092】

#### 【実施例】実施例 1

30 1. 2gのポリアスパラギン酸（分子量3000g/mol）を64mlの脱イオン水に溶解する。次いで16gの固体TiN（CVR法で製造、一次粒子の粒径0.5～30nm）を少量ずつ激しく攪拌しながら（磁気攪拌機）この溶液に加えた。硝酸を用いてpHを3.0～3.5にし、この懸濁液を超音波（出力：200ワット）で5分間処理する。次に焼結ガラスの濾斗を用い孔の大きさ0.45nmの酢酸セルロース/硝酸セルロースの円形フィルター（Millipore製HAWP(R)型）を通して懸濁液を吸引濾過し、乾燥器中で70

40 °Cにおいて10時間フィルター・ケーキを乾燥する。

【0093】このように変性した10gのTiNを、100gのPEG1000（M<sub>w</sub>が1000g/molのポリエチレンゴリコール）、50gの2-ピロリドン、6gのアルキルグリコシド、および844gの脱イオン水を含む溶液50mlの中に採り、中程度の濃度のNH<sub>3</sub>溶液を用いてpHを6にする。次いでこの懸濁液を超音波フィンガー（finger）で5分間処理する。

【0094】懸濁液の粒子の特性を決定するために、試料を上記溶液で希釈し、動的光散乱法により（散乱された光の分布により）TiNの平均粒径を決定した。12

2 nmの値を得た。

【0095】超音波法（重量分布）により重量分布に対\*

$d_{10}$	$d_{50}$
4 6 nm	7 2 nm

（この場合 $d_{10}$ はすべての粒子の10重量%の大きさが4 6 nmを越えないことを示し、 $d_{50}$ はすべての粒子の50重量%の大きさが7 2 nmを越えないことを示し、 $d_{90}$ はすべての粒子の90重量%の大きさが1 0 7 nmを越えないことを示す。この点に関して粒子は一次粒子および凝集物または凝固物の両方を含むものとする。）粒径が5 0 0 nmより大きい粒子は見出されなかった。

【0097】実施例 2

1. 2 gのポリアクリル酸（分子量90,000）を6 4 mlの脱イオン水に溶解する。次いで1 6 gの固体Ti N（CVR法で製造、一次粒子の粒径0.5~3 0 nm）を少量ずつ激しく攪拌しながら（磁気攪拌機）この溶液に加えた。硝酸を用いてpHを3.0~3.5にし、この懸濁液を超音波（出力：2 0 0 ワット）で5分間処理する。次に焼結ガラスの濾斗を用い孔の大きさ0.45 nmの酢酸セルロース／硝酸セルロースの円形※20

$d_{10}$	$d_{50}$
5 3 nm	1 0 7 nm

粒径が5 0 0 nmより大きい粒子は見出されなかった。

【0102】実施例1および2で製造されたTi N分散物を用い、Hewlett-Packard製プリンターハードウェアの市販の黒色カートリッジに充填した。Agfa社の標準紙、HPの特殊紙、およびHPの透明フィルムに印刷を行った。印刷ノズルは長期間に亘り目詰まりを起こさなかった。すべての試験において光学密度が高く水およびマーカーに対し抵抗性が優れたジェット・ブラック（jet-black）の印刷物を得ることができた。

【0103】以上例示の目的で本発明を詳細に説明したが、このような詳細点は単に例示のためであり、当業界の専門家は、添付特許請求の範囲の事項以外、本発明の精神および範囲を逸脱することなく種々の変形を行うことができる。

【0104】本発明の主な特徴および態様は次の通りである。

【0105】1. (a) 元素Ti、Zr、Hf、Si、GeおよびSnの炭化物、窒化物、硼化物および珪化物から成る群から選ばれる平均一次粒径が0.1~5 0 nmの少なくとも1種の顔料、(b) 重量平均分子量( $M_w$ )が1 0 0 0より大きい少なくとも1種の分散剤、および(c) 水から成る顔料調合物。

【0106】2. 成分(a)の顔料は一次粒子、凝集物、凝固物、および/またはこれらの混合物として存在し、凝集物および凝固物の粒径は5 0 0 nmよりも小さい上記第1項記載の顔料調合物。

【0107】3. 成分(a)の顔料がZrN、Ti N、

\*して次の値が得られた。

【0096】

$d_{10}$	$d_{90}$
7 2 nm	1 0 7 nm

※フィルターを通して懸濁液を吸引濾過し、乾燥器中で7 0 °Cにおいて1 0 時間フィルター・ケーキを乾燥する。

【0098】このように変性した1 0 gのTi Nを、1 0 0 gのPEG1 0 0 0 ( $M_w$ が1 0 0 0 g/モルのポリエチレングリコール)、5 0 gの2-ピロリドン、6 10 gのアルキルグリコシド、および8 4 4 gの脱イオン水を含む溶液5 0 mlの中に採り、中程度の濃度のNH<sub>3</sub>溶液を用いてpHを6にする。次いでこの懸濁液を超音波フィンガーで5分間処理する。

【0099】懸濁液の粒子の特性を決定するために、試料を上記溶液で希釈し、動的光散乱法により（散乱された光の分布により）Ti Nの平均粒径を決定した。1 3 1 nmの値を得た。

【0100】超音波法（重量分布）により重量分布に対し次の値が得られた。

【0101】

$d_{10}$	$d_{90}$
2 2 4 nm	

Ti C及び/又はSi Cである上記第1項記載の顔料調合物。

【0108】4. 成分(b)の分散剤は水に可溶または水に乳化可能な均質重合体および共重合体、グラフト重合体およびグラフト共重合体、ランダム・ブロック共重合体、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(オキシメチレン)、ポリ(トリメチレンオキシド)、ポリ(ビニルメチルエーテル)、ポリエチレンイミン、ポリ(アクリル酸)、ポリアリールアミド、ポリ(メタクリル酸)、ポリメタクリルアミド、ポリ(N,N-ジメチルアミド)、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリ(N-アクリルグリシンアミド)、ポリ(N-メタクリルグリシンアミド)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(酢酸ビニル)、ポリビニルアルコール/ポリ酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブロドン、ポリビニルオキサゾリドン、およびポリビニルメチルオキサゾリドン、セルロースまたはその誘導

40 体、澱粉またはその誘導体、ゼラチンまたはその誘導体、アミノ酸単位をベースにした重合体である上記第1項記載の顔料調合物。

【0109】5. 成分(b)の分散剤は芳香族スルファン酸とフォルムアルデヒドとの陰イオン性縮合生成物、置換基をもったまたはもっていないフェノールとフォルムアルデヒドおよび重亜硫酸ナトリウム、スルフォスクシネート、アルキルベンゼンスルフォネート、硫酸化されたアルコキシリ化脂肪族アルコールとの縮合生成物、ナフトールとアルカノールまたはアルキレンオキシドとの反応生成物で末端ヒドロキシル基の少なくとも一部が

スルフォ基、マレイン酸モノエステル、フタル酸モノエステル、琥珀酸モノエステル、またはその塩で置き換えられているものである上記第1項記載の顔料調合物。

【0110】6. (a) 元素Ti、Zr、Hf、Si、GeおよびSnの炭化物、窒化物、硼化物および珪化物から成る群から選ばれる平均一次粒径が0.1～50nmの少なくとも1種の顔料、(b) 陰イオン性スルフォ琥珀酸エステル、アルキルベンゼンスルフォネート、硫酸化されたアルコキシル化脂肪族アルコールまたはその塩、エーテルサルフェート、エーテルカルボキシレート、磷酸エステル、スルフォスクシナメート、パラフィンスルフォネート、オレフィンスルフォネート、サクロシネート、イソチオネート、タウレート、リグニン型の化合物、芳香族スルfonyl酸とフォルムアルデヒドとの陰イオン性縮合生成物、置換基をもったまたはもっていないフェノールとフォルムアルデヒドおよび重亜硫酸ナトリウムとの縮合生成物、ナフトールとアルカノールまたはアルキレンオキシドとの反応生成物で末端ヒドロキシル基の少なくとも一部がスルフォ基、マレイン酸モノエステル、フタル酸モノエステル、琥珀酸モノエステル、またはその塩で置き換えられているもの、アミノ酸単位をベースにした重合体、および陽イオン性第4級アルキルアンモニウム化合物およびイミダゾール、両性的グリシネート、プロピオネート、およびイミダゾリン、非イオン性分散剤のアルコキシレート、アルカノールアミド、エステル、アミンオキシド、アルキルポリグリコシド、およびアミンオキシドとアルキレート化し得る化合物との反応生成物から成る群から選ばれる平均分子量(M<sub>w</sub>)が1000以下の少なくとも1種の分散剤から成る顔料調合物。

【0111】7. 脂肪族C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコール、脂肪族ケトン、ポリオール、モノヒドロキシエーテル、ピロリドン、イミダゾリドン、アセトアミド、フォルムアミド、およびこれらの混合物から成る群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒をさらに含んでいる上記第1項記載の顔料調合物。

【0112】8. メタノール、エタノール、イソブロパノール、n-ブロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、平均分子量が100～4000のポリエチレングリコール、グリセリン、エ

チレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、チオグリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、1、3-ジメチルイミダゾリドン、ジメチルアセトアミド、およびジメチルフォルムアミドおよびこれらの混合物から成る群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒をさらに含んでいる上記第1項記載の顔料調合物。

【0113】9. 有機顔料、無機顔料、カーボンブラック、水に不溶な染料、および水溶性の染料から成る群から選ばれる着色剤をさらに含んでいる上記第1項記載の顔料調合物。

【0114】10. (a) 顔料調合物の全量に関し0.05～80重量%の顔料(a)、(b) 顔料調合物の全量に関し0.1～200重量%の分散剤(b)、(c)

20 顔料調合物の全量に関し10～98重量%の水、および(d) 顔料調合物の全量に関し0～40重量%の有機溶媒から成る上記第1項記載の顔料調合物。

【0115】11. サラに立体障害をもったアミンを含んでいる上記第1項記載の顔料調合物。

【0116】12. 立体障害をもったアミンは少なくとも一つの共有結合した2、2、6、6-テトラアルキルペリジン部分を含んでいる上記第11項記載の顔料調合物。

【0117】13. (a) 元素Ti、Zr、Hf、Si、GeおよびSnの炭化物、窒化物、硼化物および珪化物から成る群から選ばれる平均一次粒径が0.1～50nmの少なくとも1種の顔料、(b) 少なくとも1種の分散剤、(c) 水、および(d) 有機顔料、無機顔料、およびカーボンブラックから成る群から選ばれる成分(a)以外の少なくとも1種の着色剤から成る顔料調合物。

【0118】14. インクジェット法を用い、元素Ti、Zr、Hf、Si、GeおよびSnの炭化物、窒化物、硼化物および珪化物から成る群から選ばれる平均一次粒径が0.1～50nmの少なくとも1種の顔料を含む水性顔料調合物を基質に被覆する方法。

【0119】15. 上記第1項記載の水性顔料調合物の液滴を基質に被覆するインクジェット印刷法。

フロントページの続き

(72)発明者 ベーター・ロゲル・ニッセン  
ドイツ41542ドルマゲン・マグノリエンシ  
ユトラーセ6

(72)発明者 デイルク・ブヒュツツエンロイター  
ドイツ51399ブルシヤイト・グロスハンペ  
ルク15ジー

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228860

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl. C09C 1/36  
C09C 1/00  
C09C 1/28  
C09D 11/00

(21)Application number : 10-327547

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 04.11.1998

(72)Inventor : GONZALES-BLANCO JUAN DR  
HOHEISEL WERNER DR  
NYSSEN PETER ROGER  
PFUETZENREUTER DIRK

(30)Priority

Priority number : 97 19749082 Priority date : 06.11.1997 Priority country : DE

---

## (54) INK FOR INK JET PRINTING CONTAINING INORGANIC PIGMENT OF SIZE IN NANOMETER CLASS

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a pigment aqueous composition useful as an ink for ink jet printing capable of providing a print improved in light resistance and manifesting a high optical density by including an inorganic pigment having a specific small particle diameter therein.

**SOLUTION:** This composition contains (A) a pigment which is a carbide, a nitride, a boride or a silicide of an element Ti, Zr, Hf, Si, Ge or Sn having 0.1–50 nm average primary particle diameter, (B) a dispersing agent having >1,000 weight-average molecular weight and (C) water and, as necessary, further (D) an organic solvent. The respective amounts of the contained components based on the composition are 0.05–80 wt.% component A, 10–98 wt.% component C and 0–40 wt.% component D. The component B is contained in an amount of 0.1–200 wt.% based on the component A.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) an element — Ti — Zr — Hf — Si — germanium — and — Sn — carbide — a nitride — a boride — and — a silicide — from — changing — a group — from — choosing — having — an average of — one — order — particle size — 0.1 — — — 50 — nm — it is — at least — one — a sort — a pigment — (— b —) — weight average molecular weight — (— Mw —) — 1000 — being large — at least — one — a sort — an

[Claim 2] The covering method of the watercolor-pigment formulation characterized by covering to a substrate the watercolor-pigment formulation containing at least one sort of pigments whose first [ an average of ] particle size chosen from the group which consists of the carbide, the nitride, boride, and silicide of Elements Ti, Zr, Hf, Si, germanium, and Sn is 0.1–50nm using the ink-jet method.

[Claim 3] Ink-jet print processes characterized by applying the drop of a watercolor-pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term to a substrate.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

**Background of the Invention**] this invention relates to the use as the manufacturing method of the pigment formulation containing the inorganic pigment with the size of nm class, and this formulation, and ink for ink-jet printing.

[0002] The coloring agent used for ink-jet printing contains both and carbon black of a water-soluble color and the pigment for coloring of organic nature. Although strong printed matter with advanced gloss will generally be obtained if an organic dye is used, compared with the pigment for coloring, it is common for lightfastness to be bad. A \*\*\*\* cage and its lightfastness of an organic nature pigment are insufficient to various uses, for example, an outdoor use, in the fault that gloss and/or transparency are often missing. Especially, in the field of the black coloring agent for ink jets, it reaches and the color pigment and carbon black of inorganic nature do not yet fulfill the property of the request about an organic dye, high optical density, and lightfastness for both.

[0003] That is, according to the publication of a manufacturer, the pigment formulation for which TiN with a larger mean particle diameter than 0.7 micrometers was used is indicated by Japanese JP,62,B / No. 179,579 including the titanium nitride, for example.

[0004] The purpose of this invention is offering the pigment water formulation used as ink for ink-jet printing which can be used for obtaining printing which lightfastness's is improved and shows high optical density simultaneously.

#### [0005]

**[Summary of the Invention]**] this invention relates to the pigment formulation to which 0.1 – pigment [ which are 50nm / at least one sort of ] and (b) weight average molecular weight (Mw) changes [ the first / an average of / particle size chosen from the group which consists of the carbide, the nitride, boride, and silicide of the (a) elements Ti, Zr, Hf, Si, germanium, and Sn ] from at least one sort of larger (preferably 1000–500,000) dispersants than 1000, and (c) water.

#### [Detailed description]

[0006] Although an electron microscope can determine the first [ an average of ] particle size of a pigment pigment, this is 0.5–50nm (still more preferably 0.5–30nm) preferably. As for the primary particle of a pigment, it is desirable to have globular form structure. These particles can also exist as a floc with a mean particle diameter smaller (smaller still more preferably than 150nm) again than 500nm, or a solidification object.

[0007] Although crystallinity or amorphism is sufficient as the pigment to be used, it is crystallinity preferably.

[0008] Especially suitable pigments are ZrN (purple), TiN (blue black), TiC (dark brown), and SiC (yellow orange).

[0009] The pigment of the size of nm class can be obtained by the method the European Patent specification No. 650,945 and given in U.S. JP,5,472,477,B. The suitable method used is a chemical vapor deposition ("the CVR method"), and according to this method, the particle with the very narrow particle size distribution which does not contain a too large particle of a high grade is obtained.

[0010] Thus, the feature of the obtained pigment and a desirable powdered pigment is that a big primary particle does not exist completely more substantially than a mean particle diameter. That is, the primary particle with the powder bigger 20% than a mean particle diameter contains only an amount fewer than 1%, and a particle bigger 50% than a mean particle diameter does not almost exist completely.

[0011] The pigment used for the pigment formulation of this invention can exist as both mixture as the aggregate or congelation of the form of a primary particle, or a primary particle. An aggregate or a congelation shall mean the particle which the primary particle in a manufacturing process combined mutually by the particle with which many primary particles interact each other according to the force of van der Waals, surface reaction, or "sintering."

[0012] there are extremely few oxygen contents of the pigment to be used, and there are from 0.1 % of the weight desirable — 1 % of the weight — further — desirable — about a part for a solid-state than 10 % of the weight [ few ] As other features, purity is high and surface purity is also sometimes high. As a result of the manufacturing process, the pigment used may become very sensitive to air, and may have an ignition quality. In order to remove this property, before using it as a pigment formulation of this invention, by processing these pigments with the mixture of gas/steam, by the fixed method, a front face is denaturalized, and it can oxidize, or can passivate.

[0013] The suitable pigment for coloring to the formulation of this invention contains a pigment [ like TiN smaller (it is preferably smaller than 150nm still more preferably the range of 2–50nm) than 500nm ] whose particle size as the whole is. For example, it sets to lambda440nm and the value of the absorbancy index to the TiN nano particle whose diameter is 10nm is 15. It sets to I\*g–1\*cm–1 and lambda760nm, and is 65. It is I\*g–1\*cm–1. To the nano particle whose diameter is 100nm, it sets to lambda450nm and these values are 12. It sets to I\*g–1\*cm–1 and lambda800nm, and is 50. It is I\*g–1\*cm–1.

[0014] ZrN has the same property as TiN. If it compares with TiN, a resonance wavelength, therefore absorption maximum will be in the green field of short wavelength, and degree of dispersion will produce a purple effect (purple color effect) in a low case. The nano particle of ZrN as well as TiN is suitable as a pigment for coloring with a particle size smaller than 300nm as the whole (it is preferably smaller than 100nm still more preferably the range of 2–50nm).

[0015] It is suitable for the pigment of a component (a) to use it about a pigment formulation in 0.05 – 80% of the weight (preferably 0.1 – 30 % of the weight, still more preferably 0.5 – 20 % of the weight) of an amount.

[0016] In a dispersant book specification, a dispersant means a molecule with weight average molecular weight larger 1000–500,000g (preferably 1000–100,000g/mol still more preferably 1000–10,000g/(mol)) /than a mol. A dispersant can be non-ionicity, anion nature, cation nature, or an amphoteric compound.

[0017] As an example of the dispersant of non-ionicity, alkoxylate, an alkanol amide, ester, an amine oxide, and an alkyl poly glycoside are contained.

[0018] As an example of other suitable dispersants of non-ionicity, a resultant with an alkylene oxide and the compound which can be alkylate-ized, for example, fatty alcohol, a fatty amine, a fatty acid, a phenol, an alkylphenol, an aralkyl phenol, for example, styrene / phenol condensation product, a carboxy amide, and resin acid is contained. As these examples There is an ethylene oxide addition product chosen from the group which consists of a resultant with the resin acid which the carbon number in the saturation of 6–20 and/or unsaturation fatty alcohol, and the (b) alkyl group was carried out for \*\* ethylene oxide and the (a) carbon number, and the saturation of 14–20 and/or unsaturated fatty acid, or (e) hydrogenation of the saturation of 14–20 and/or an unsaturation fatty amine, and the (d) carbon number was carried out for the alkylphenol of 4–12 and the (c) carbon number, or is not Especially the suitable ethylene oxide addition product is a compound which above-mentioned (a) – (e) containing 5–120 mols (preferably 5–60 mols, still more preferably 5–30 mols) ethylene oxide can alkylate-ize.

[0019] Especially the polymer dispersant of non-ionicity is suitable.

[0020] as the example of a polymer dispersant — “— water-soluble composition polymer: — please understand it as what means the compound indicated by the property and behavior

(Water-Soluble Synthetic Polymer:Properties and Behavior)" (Philip Molyneux, the U.S. Florida state, CRC Press 1983 / 84-year issue)

[0021] There are the compound meltable in water which can be emulsified to \*\*\*\* again, for example, a homogeneous polymer, a copolymer, a graft polymer, a graft copolymer, and a random block copolymer in other examples of a suitable polymer dispersant. Especially the example of a suitable polymer dispersant is an AB, BAB, and ABC type block copolymer. In an AB or BAB type block copolymer, A portion is the hydrophobic homogeneous polymer or copolymer which combines a pigment, and B portion is the homogeneous polymer of the hydrophilic property which distributes a pigment in an aquosity medium, a copolymer, or its salt. This kind of polymer dispersant and its synthesis method are indicated by the European Patent specification No. 518,225 and said 556,649 numbers.

[0022] Other examples of a suitable polymer dispersant are poly (ethylene oxide) and poly (propylene oxide). Poly (oxy-methylene), poly (trimethylene oxide), poly (vinyl methyl ether), Polyethyleneimine, poly (acrylic acid), the poly aryl amide, poly (methacrylic acid), Poly methacrylamide, poly (N and N-dimethyl acrylamide), Poly (N-isopropyl acrylamide), poly (N-acrylic glycinamide), They are poly (N-methacrylic glycinamide), poly (vinyl alcohol), poly (vinyl acetate), polyvinyl alcohol / polyvinyl acetate copolymer, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl oxazolidone, and polyvinyl methyl oxazolidone.

[0023] A natural polymer dispersant, for example, a cellulose, starch, gelatin, or these derivatives are also important polymer dispersants. The polymer which used the amino acid unit as the base, for example, the poly lysine, especially the poly aspartic acid (polyaspartic acid), etc. are suitable.

[0024] An alkyl-sulfate, ethersulfate, ether carboxylate, phosphoric-ester, sulfo succinate, sulfo SUKUSHINA mate, paraffin sulfonate, olefin sulfonate, SAKUROSHINETO, iso thio NETO, taurate, and lignin type compound is contained in the example of anion nature powder.

[0025] Especially anion nature powder is suitable.

[0026] Especially the suitable anion nature powder is a condensation product with a condensation product with the condensation product of an aromatic sulfonic acid and a formaldehyde, for example, a formaldehyde, an alkyl naphthalene sulfonic acid or a formaldehyde and a naphthalene sulfonic acid, and/or a benzenesulfonic acid, the phenol by which a substituent is not replaced or carried out and a formaldehyde, and a sodium bisulfite.

[0027] The condensation product obtained by the reaction of a naphthol and alkanol, an addition reaction with an alkylene oxide, and the reaction from which the hydroxyl of an end changes to the monoester of a SURUFUFO machine or a maleic acid, a phthalic acid, or a succinic acid partially at least is also suitable.

[0028] Other suitable dispersants are obtained from the thing obtained from sulfo succinate and an alkylbenzene sulfo succinate machine and sulfurized alkoxylate-ized fatty alcohol, or its salt. Please understand that especially alkoxylate-ized fatty alcohol is what means C6 – C22 fatty alcohol of saturation including 5–120 ethylene oxide units (preferably 5–60 pieces, still more preferably 5–30 pieces), or an unsaturation, especially a stearyl alcohol. Especially a suitable thing is the stearyl alcohol alkoxylate-ized per 8–10 ethylene oxide. It is suitable as a salt the alkali-metal salt or the amine salt, and that suppose preferably that it is a dimethylamine salt, and especially the sulfurated alkoxylate-ized fatty alcohol exists.

[0029] Other examples of anion nature powder are the salts of poly (acrylic acid), poly (ethylene sulfonic acid), poly (styrene sulfonic acid), poly (methacrylic acid), and a polyphosphoric acid.

[0030] The copolymer made into the random copolymer, the alternating copolymer, or the graft copolymer is contained in other examples of anion nature powder from the combination of the acrylic monomer indicated by for example, the following list.

[0031]

An acrylamide Acrylic acid Acrylamide Acrylonitrile Acrylic acid N-acrylic glycinamide Acrylic acid Ethyl acrylate Acrylic acid Methyl methacrylate Acrylic acid Methyleno butyrolactam N-acrylic glycinamide N-isopropyl acrylamide Methacrylamide Methacrylic acid Methacrylic acid Methacrylic-acid benzyl Methacrylic acid methacrylic-acid diphenyl methyl Methacrylic acid Methyl methacrylate Methacrylic acid As anion nature powder besides styrene There are a

copolymer of \*\* styrene / maleic-acid anhydride copolymer, and the it and the above-mentioned acrylic monomer and a polymer which used polyurethane as the base.

[0032] Other suitable polymer dispersants are the graft polymers and graft copolymers which the vinyl monomer of anion nature graft-ized to the substrate polymer. The polymer used as a substrate polymer can be composition or natural protective colloid.

[0033] Especially the thing obtained by RIGUNO sulfonate, for example, a sulfite process, or the kraft process is also suitable. As for these, it is desirable that they are hydrolysis, oxidization, propoxyl-izing, sulfonation, sulfo methylation, or the product that formed the JISURU phon and was classified by the well-known method by molecular weight or the degree of sulfonation partially. The mixture of sulfurous-acid RIGUNO sulfonate and craft RIGUNO sulfonate also has good efficiency. Weight average molecular weight is larger than 1000–100,000, and low RIGUNO sulfonate is [ the activity RIGUNO sulfonate content ] extremely suitable for the cation content of a multiple valued preferably at at least 80%. The degree of sulfonation is changeable in the latus range.

[0034] The 4th class alkylammonium compound and an imidazole are contained in the example of a cation dispersant.

[0035] Especially the polymer dispersant of cation nature is suitable.

[0036] The examples of a cation nature polymer dispersant are the salt of polyethyleneimine, a polyvinyl amine, poly (2-vinylpyridine), poly (4-vinylpyridine), poly (chlorination diaryl dimethylannmonium), poly (4-vinylbenzyl trimethylammonium salt), and poly (2-vinyl piperidine).

[0037] A betaine, glycinate, propionate, and imidazoline are contained in the example of an amphoteric dispersant.

[0038] The anion nature polymer and cation nature polymer which are classified together as a poly electrolyte can be dissociated completely partially in an aquosity phase and/or an organic phase.

[0039] Furthermore, this invention The carbide of the (a) elements Ti, Zr, Hf, Si, germanium, and Sn, At least one sort of pigments whose first [ an average of ] particle size chosen from the group which consists of a nitride, a boride, and a silicide is 0.1–50nm, (b) A sulfo succinate, alkyl benzene sulfonate, The sulfurated alkoxylate-ized fatty alcohol or its salt, ethersulfate, Ether carboxylate, a phosphoric ester, SURUFU succinate, a sulfo SUKUSHINA mate, Paraffin sulfonate, olefin sulfonate, SAKUROSHINETO, An iso thio NETO, taurate, and lignin type compound, the condensation product of an aromatic sulfonic acid and a formaldehyde, For example, a condensation product with the condensation product of a formaldehyde and an alkyl naphthalene sulfonic acid or a formaldehyde, a naphthalene sulfonic acid, and/or a benzenesulfonic acid, And a phenol without the substituent, a formaldehyde, and a condensation product with a sodium bisulfite, And the reaction of a naphthol and alkanol, an addition reaction with an alkylene oxide, and the reaction from which the hydroxyl of an end changes to the monoester of a SURUFUFO machine or a maleic acid, a phthalic acid, or a succinic acid partially at least The anion nature powder which consists of the condensation product obtained and the polymer which consists of an amino acid unit especially the poly lysine, or a PORIA spa rutin acid, The 4th class alkylammonium compound and the cation nature powder which imidazole – Changes, Glycinate, propionate, and the amphoteric dispersant that consists of imidazoline, And alkoxylate, an alkanol amide, ester, an amine oxide, And an alkyl poly glycoside, and an alkylene oxide and the compound which can be alkylate-ized, For example, fatty alcohol, a fatty amine, a fatty acid, a phenol, an alkylphenol, An aralkyl phenol, for example, styrene / phenol condensation product, a carboxy amide, And the pigment formulation to which the weight average molecular weight (Mw) chosen from the group which consists of the non-ionicity dispersant which consists of a resultant with resin acid changes from at least one sort of 1000 or less dispersants is offered.

[0040] As the example of these dispersants There is an ethylene oxide addition product chosen from the resin acid which the carbon number in the saturation of 6–20 and/or unsaturation fatty alcohol, and the (b) alkyl group was carried out for the \*\* (a) carbon number, and the saturation of 14–20 and/or unsaturated fatty acid, or (e) hydrogenation of the saturation of 14–20 and/or an unsaturation fatty amine, and the (d) carbon number was carried out for the alkylphenol of 4–

12 and the (c) carbon number, or is not hydrogenated, and the group which consists of an ethylene oxide Especially the suitable ethylene oxide addition product is a compound which above-mentioned (a) – (e) containing 5–120 mols (preferably 5–60 mols, still more preferably 5–30 mols) ethylene oxide can alkylate-ize.

[0041] It is suitable for the dispersant to be used to use about the sum of the amount of the pigment to be used in 0.1 – 200% of the weight (preferably 0.5 – 100 % of the weight) of an amount.

[0042] Furthermore, the formulation of this invention can contain an organic solvent as a component (d).

[0043] A suitable organic solvent (d) Aliphatic C1–C4 alcohol, for example, a methanol, Ethanol, an isopropanol, n-propanol, n-butanol, An isobutanol or t-butanol, and an aliphatic ketone, for example, an acetone, A methyl ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, or diacetone alcohol, A polyol, for example, ethylene glycol, a propylene glycol, a butylene glycol, A diethylene glycol, a triethylene glycol, a trimethylol propane, Average molecular weight A 100–4000g [/mol ] (preferably 400–1500g/(mol)) polyethylene glycol, or a glycerol and the monochrome hydroxy ether — desirable — the monochrome hydroxylalkyl ether — Preferably especially The glycol monochrome (C1 – C4 alkyl) ether, for example, ethylene glycol monoalkyl ether, An ethylene glycol monomethyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, or a diethylene glycol monoethyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, the dipropylene-glycol monoethyl ether, A thioglycol; the triethylene-glycol monomethyl ether, or the triethylene-glycol monoethyl ether, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, N-ethyl pyrrolidone, N vinylpyrrolidone, 1, 3-dimethyl imidazolidone, and an acetamide, for example, a dimethylacetamide, And it is a formamide, for example, a dimethyl formamide. The mixture of the above-mentioned solvent is also suitable.

[0044] The amount of an organic solvent is 1 – 40 % of the weight (still more preferably 2 – 20 % of the weight) about a pigment formulation preferably.

[0045] The amount of water and an organic solvent has accomplished 20 – 99 % of the weight (still more preferably 30 – 97 % of the weight) about the pigment formulation preferably.

[0046] The pigment formulation of this invention is cation nature further besides the dispersant used. Anion nature, both sexes, and/or the surface active agent of non-ionicity given in "the surface active agent catalog (Surfactants Europa, A Directory of Surface-Active Agents available in Europa) obtained in surface active agent Europe and Europe" (the volume on Gordon L.Hollis, Britain Cambridge, Royal Society of Chemistry 1995 issue) can be included.

[0047] When the dispersant to be used contains the ionicity basis, these assistants are non-ionicity preferably, or must have the same ion property.

[0048] In other additives, a terpene, a terpenoid, a fatty acid, and the compound chosen from the group which consists of fatty acid ester are contained. The saturation of ocimene, a myrcene, a geraniol, a nerol, a linalool, a citronellol, a geranial, a citronellal, NERARU, a limonene, menthol, for example, (–)-menthol, a menthone or a double ring type monoterpane, and carbon numbers 6–22 and unsaturated fatty acid, for example, stearin acid, oleic acid, linolic acid, the Reno Laing acids, and such mixture are contained in a suitable compound in these.

[0049] In the still more suitable example of embodiment, the pigment formulation of this invention contains the coloring agent of a component (e) other than the pigment of a component (a), and the dispersant of a component (b) further. The example of this kind of suitable coloring agent is a pigment and carbon black organic [ other ] and inorganic.

[0050] Especially the carbon black for which were suitable is the form of the acid or alkaline carbon black obtained from fur eggplant carbon black or gas carbon black, the carbon black by which denaturalized chemically or physically or after treatment was carried out and an inorganic pigment, for example, zinc sulfide, a ultramarine, an iron oxide, cobalt blue, a chrome-oxide pigment, and the oxide of a particle. The pigment carried out, for example, a silicon dioxide, a titanium dioxide, nickel oxide, an alumina, And the metal of a particle, for example, copper, iron or aluminum, and the coloring agent of organic nature, For example, azo, JIAZO, polyazo, anthraquinone, and the pigment of a thioindigo sequence, And a polycyclic formula pigment, for example, a phthalocyanine, a Quinacridone, dioxazine, An isoindolinone, naphthalene tetracarboxylic acid, a perylene, and a perylene tetracarboxylic acid sequence, Peri non, and the

indigo id, the thioindigo id, and the thing obtained from a diketo pyrrolo pyrrole sequence, And it is calcium, Mg, and aluminum lake color containing the metal complex of azo, an azomethine, a methine dye, or a lake color, for example, a sulfonic acid group, and a carboxylic-acid machine. [0051] A water-soluble organic dye or a water-soluble milkiness agent, for example, acid dye, basic dye, or a color insoluble in water, for example, a disperse dye, is contained in other usable coloring agents. As an example of a disperse dye, azo, JIAZO, anthraquinone, a coumarin, iso INDO renin, a quinoline, and the color of a methine sequence are contained.

[0052] The desirable additional coloring agent of these components (e) is used about a formulation in 0 – 80% of the weight (still more preferably 0 – 65 % of the weight) of an amount. When a coloring agent exists further in a formulation, it is advantageous to maintain a pigment (a) at a low rate. The property also at the case of the low value of 0.05 – 10 (preferably 0.2–5) grade with the advantageous rate of a (coloring agent e) opposite pigment (a) is acquired, and the remarkable improvement of the lightfastness is carried out compared with the ink for the usual ink jets which does not contain especially a component (a).

[0053] Especially the suitable coloring agent about this point is indicated by carbon black, a water-soluble black color, the European Patent specification No. (especially examples 1 and 2) 356,980, and U.S. JP,4,963,189,B.

[0054] Therefore, according to this invention, the pigment formulation which consists of coloring agents (e) other than the component (a) chosen from at least one sort of pigments of a component (a) and the group which consists of at least one sort of dispersants, the water, organic, the inorganic pigment, and carbon black of the above-mentioned component (b) preferably again is offered.

[0055] Furthermore, when using it, for example as ink for ink-jet printing, unless it has a bad influence on the stability of the ink for printing, printing behavior, and the dryness behavior on paper, the pigment formulation of this invention can contain other well-known reagents in the reagent which adjusts the viscosity of ink, for example, poly, (vinyl alcohol), the polyvinyl pyrrolidone, the methyl cellulose, and the expert of this industry.

[0056] The pigment formulation can contain an additive like a pH regulator in antiseptics (germicide), other wetting agents or a surface active agent, the spacer (Abstandshalter), the flattening, the stabilizer, and the pan again a UV stabilizer, a plasticizer, lubricant, and if needed. The examples of a suitable germicide are iso thiazolone and BENZO iso thiazolone.

[0057] As [ indicate / by German JP,3,331,542,B / especially a suitable spacer or a suitable flattening is in the range whose mean particle diameter is 0.2–30 micrometers, for example, / flattening ]

[0058] A spacer is preferably insoluble in water and has resistance to the solvent additive used for ink. The examples of a suitable spacer or a flattening are poly (methyl methacrylate), polystyrene, styrene / divinylbenzene copolymer, poly (methyl methacrylate) that carried out the cross linkage, and the polyvinyl toluene which carried out the cross linkage and which is not an end again.

[0059] Suitable stabilizers are a derivative containing o-, m- and p-dihydroxybenzene, hydroxychroman, a 5-hydroxy coumarane, a SUPIRO chroman, a SUPIRO indan, a p-alkoxy phenol, a phenol with steric hindrance, a gallic-acid derivative, methylene dioxy benzene, an aminophenol, an amino aniline, an amine with steric hindrance, the derivative containing the phenol nature hydroxyl esterified or etherified, or the aromatic amino group acylated or alkylated, and a metal complex.

[0060] Especially the stabilizer for which were suitable is the compound which used as the base especially an amine with steric hindrance, the compound which used 2, 2, 6, and 6-tetrapod alkyl piperidine as the base especially, 2, 2 and 6 containing an at least one 2, 2 and 6 which carried out covalent bond, and 6-tetrapod alkyl piperidine portion, and 6-tetrapod alkyl piperidine.

[0061] Especially when combination [ \*\*\*\* / the picture stabilizer which was colored in many cases ] was used, it turns out that it is effective.

[0062] The suitable ultraviolet ray absorbent is indicated by the German patent specification No. 19,503,885.

[0063] A plasticizer and lubricant can be the heart / envelope type latex which consists of the

soft heart which consists of the hard envelope which carried out the cross linkage to the soft heart, for example, or contains a soft interlayer, and a hard envelope.

[0064] The example of a pH regulator is NaOH, ammonia or aminomethyl propanol and N, and N-dimethylamino ethanol.

[0065] The examples of antiseptics are methyl – and chloro methyl-3-iso thiazolinone, 3-BENZO iso thiazolinone, or such mixture.

[0066] It sets for the still more nearly special example of embodiment of this invention, and is the pigment formulation of this invention. The compound which used as the base especially a component (a), (b) and the amine that (c) and (d) were included suitably, and also had steric hindrance, the compound which used 2, 2, 6, and 6-tetrapod alkyl piperidine as the base especially, 2, 2 and 6 containing an at least one 2, 2 and 6 which carried out covalent bond, and 6-tetrapod alkyl piperidine portion, and 6-tetrapod alkyl piperidine is included.

[0067] The suitable pigment formulation of this invention is related with (a) pigment formulation, and is 0.05 – 80 % of the weight (0.1 to 30% of the weight preferably). Still more preferably The pigment of 0.5 – 20% of the weight of components [ at least one sort of ] (a), (b) It is related with the amount of the pigment (a) used. The dispersant of 0.1 – 200% of the weight (preferably 0.5 – 100 % of the weight) of a component (c), (c) It is related with 10 – 98% of the weight (preferably 30 – 98 % of the weight) of water, and (d) pigment formulation about a pigment formulation, and they are 0 – 40% of the weight (preferably 1 – 40 % of the weight, more preferably 2 – 20 % of the weight) of organic solvents [ at least one sort of ]. It contains.

[0068] In a suitable constituent, a component (a) is TiN, ZrN, TiC, or SiC, and especially the black color pigment for ink jets is TiN or TiC.

[0069] this invention relates further the pigment of the component (a) which carried out the form of the crystal of the size of nm class to the manufacturing method of the printing ink for ink-jet printing at the coloring agent (e) used at any time and a dispersant (d) which performs [ as opposed to / the mixture which equalized together with the additive of further others in part if needed, and was obtained / at least ] dry type or wet-grinding processing at any time.

[0070] The manufacturing method of the pigment formulation of this invention denaturalizes the front face of the pigment of a component (a) in water and/or a polar organic solvent, changes into the form of a desired impalpable powder the "crude pigment" obtained by the pigment manufacturing process, and includes the process which performs the fragmentation or solution condensation-ization at any time. The method of attaining this is indicated by the European Patent specification 650,945A2.

[0071] There is the method of carrying out preliminary processing of the pigment powder with the ammonia of the thin concentration about a half among other methods of performing solution condensation-ization of the pigment of a component (a). However, heating reflux can be carried out into dark ammonia, and preliminary processing of the pigment of a component (a) can also be performed by subsequently drying at 50–250 degrees C.

[0072] Other possible reserve approaches of the pigment of a component (a) are methods of kneading together with a part of [ at least ] polymer dispersants (b) for example, with 2 roll kneading machine.

[0073] Each can be manufactured separately first, subsequently it can mix, and the pigment formulation which contains an insoluble coloring agent in the pigment or water of the pigment formulation of this invention containing a component (a) and a component (e) can be made into a desired pigment formulation.

[0074] The pigment which can generally be used after carrying out surface treatment if needed (namely, component (a)), And a coloring agent insoluble in the water used at any time [ of the form of the filter press cake made to become wet with powder or water / arbitrary ] (namely, pigment (e)), And it is until it introduces into the tub of a churning formula, a dissolving machine, or the same equipment and the uniform suspension which it kneaded is obtained, after grinding preparatorily some of dispersants and water (preferably deionized water) if needed. It equalizes.

[0075] The suspension which it kneaded can contain the low-boiling point solvent (the boiling point is a low from 150 degrees C) which is evaporated at a next detailed kneading process and can be removed again. However, the suspension which it kneaded can also contain other

additives like the solvent of a high-boiling point or a kneading assistant, an antifoaming agent, or a wetting agent.

[0076] Humid trituration with a component (e) or a component (e), and a component (a) not only includes preliminary trituration, but includes the detailed kneading process humid trituration of a component (a), or if needed. You have to make concentration of the pigment of suspension into concentration higher than the concentration of the request in the done pigment formulation or printing ink of a product preferably during this operation. It is desirable to adjust the concentration of a pigment to a desired final value after humid trituration operation. It kneads after preliminary trituration and the fine distributed object of a request of a particle is built. The suitable equipment which performs this kneading is a churning formula high-speed ball mill with a kneader, a roll mill, a screw type kneader, a ball mill, a rotor / stator type mill, the dissolving machine, the disk mill of corundum, the vibration mill, and the grinding medium with a diameter of 0.1–5mm that can be preferably inserted in by the batch type continuously. A grinding medium can be built with glass, ceramics, or a metal (for example, steel). Although the range of kneading temperature is 0–250 degrees C preferably, it is usually a room temperature and it is desirable that it is lower than the cloud point of the surface active agent used the dispersant of a component (b) and at any time.

[0077] Similarly, it can knead partially or completely in high-pressure gay ZENAIZA or jet gay ZENAIZA (it indicates to the German patent specification No. 19,536,845), and the abrasion loss of the grinding medium in suspension or the amount to which the matter (for example, ion which comes out of a bulb) of fusibility is emitted from a grinding medium can be suppressed to the minimum as the result in a suitable operating instruction, or this can be avoided completely.

[0078] In a dilution process, the obtained pigment formulation is mixed with other additives if needed [ the dispersant and if needed ] for an amount which remained in water by the well-known method, the obtained mixture is equalized, and the color tone of the desired pigment last concentration and this formulation, or printing ink is given. In order to prevent a fine pigment particle condensing again between this process (for example, the inside of a diluent), it is desirable to add a dispersant further.

[0079] In order to stabilize, especially the pigment manufacturing method that adds the dispersant of an amount enough in the kneading process which manufactures the thick constituent of a pigment is advantageous. After diluting after this process or with water, it exists in a solution preferably and the dispersant and/or the arbitrary superfluous surface active agents by which a pigment is not adsorbed are removed, subsequently the remaining portion of a pigment formulation is added, a pigment formulation is standardized, and the concentration is adjusted to desired concentration.

[0080] The one method of removing the dispersant which exists in a solution is the method of carrying out the decantation of the supernatant liquor, after applying suspension to centrifugal separation. The method or micro filtration process using a film is also suitable.

[0081] In addition, water resistance is [ the additive for example, the polyurethane, or acrylic polymer of further others ] further improvable if needed. These additives can be meltable to one of the components which are the kinds which can be emulsified with water solubility or water, or exist in (d).

[0082] In suitable operation information, mixture and equalization of a pigment formulation prevent a bubble arising using jet gay ZENAIZA or high-pressure gay ZENAIZA, and avoid possible re-condensation-ization.

[0083] When standardizing a pigment formulation and adjusting to desired concentration, the viscosity of ink, a chromaticity, a color tone, density, and surface tension are simultaneously adjusted to a desired value.

[0084] Before using a pigment formulation as ink for printing, ink is filtered using a fine filter like a 0.5–5-micrometer film or a glass filter if needed.

[0085] Although the physical characteristic of ink is generally adjusted in order to use it for the usual ink jet printers, surface tension is 20 – 70 mN/m preferably in this case, and if there is no viscosity lower [ it is desirable and ] (still more preferably 0.5 – 10mPa second) than 20mPa second, it does not have an oak.

[0086] If the ink for printing used for this invention and the ink for printing of this invention are used as ink for printing at the time of performing ink-jet printing, they give the printed matter which has the outstanding lightfastness and the outstanding advanced optical density, and also have the following advantages. A latus temperature requirement is covered and distribution and storage stability are excellent. Plugging (solidification) of the print head does not happen. Various substrates (paper of fine quality), for example, the paper which does not contain woody fiber, and the printed matter which had advanced water resistance and move resistance in the middle on the paper of the quality of a degree, the paper sized and covered, the polymer film, and the bright film for overhead projectors are obtained. the case where it is used together with the ink which added color ink or other pigments — process printing — it oozes and is poor

[0087] The above-mentioned pigment formulation is used as printing ink for for example, ink-jet printing.

[0088] Further, this invention uses the ink-jet method and relates to the method of covering a substrate with the carbide of the elements Ti, Zr, Hf, Si, germanium, and Si whose mean particle diameters of a primary particle are 0.1–50nm, a nitride, a boride, and the watercolor-pigment formulation containing at least one sort of pigments chosen from the group which consists of a silicide.

[0089] These watercolor-pigment formulations contain preferably the dispersant, especially the dispersant indicated to the above. A suitable component and the suitable amount used are as above-mentioned. A suitable substrate is indicated by the above and the following.

[0090] Ink-jet printing or the ink-jet method is well-known, usually fills the ink for printing to the receiver of the ink-jet print head, and is performed by spraying ink on a substrate in the form of a small drop. Discharge of the ink in the form of a drop is performed by making the drop of ink emit by the mechanical-pressure increasing method which puts a pressure on the needle (a bubble jet process or heat jet process) which had a piezoelectricity property preferably, and which was crystallized and heated, or an ink system. After a drop is emitted from one piece or the small nozzle beyond it, it is made to collide alternatively on a substrate, for example, paper, wood, textiles, plastics, or a metal. Using an electronic control system, each drop becomes together on a substrate and gives a graph character or a pattern. An ink jet is sent to a substrate to the small capacity of the form of a drop as an exception method using an electrostatic reflection method.

[0091] Detailed \*\* is illustrated for the usage of the formulation of this invention, and this constituent according to the following example. Unless it mentions specially, all temperature is Centigrade units, and all rates are weight %s.

[0092]

[Example] Example The 11.2g poly aspartic acid (molecular weight of 3000g/mol) is dissolved in 64ml deionized water. subsequently, the 16g solid-state TiN (it is the particle size of 0.5–30nm of manufacture and a primary particle with the CVR method) — every [ small quantity ] — it added to this solution, agitating violently (magnetic stirrer) pH is set to 3.0–3.5 using a nitric acid, and this suspension is processed for 5 minutes ultrasonically (output : 200W). Next, suction filtration of the suspension is carried out through the circular filter (HAWP (R) type made from Millipore) of cellulose acetate/cellulose nitrate with a size [ of a hole ] of 0.45nm using \*\*\*\* of a sintered glass, and a filter cake is dried in 70 degrees C for 10 hours in an oven.

[0093] Thus, it takes in 50ml of solutions containing 2-pyrrolidone which is 100g PEG 1000 (polyethylene glycol whose Mw is 1000g/mol), and 50g about 10g TiN which denaturalized, a 6g alkyl glycoside, and 844g deionized water, and pH is set to 6 using NH3 solution of the concentration of a degree in the middle. Subsequently, this suspension is processed for 5 minutes with an ultrasonic finger (finger).

[0094] In order to determine the property of the particle of suspension, the sample was diluted with the above-mentioned solution and the mean particle diameter of TiN (distribution of the scattered light) was determined by dynamic light scattering. The value of 122nm was acquired.

[0095] The following value was acquired by the supersonic method (gravimetric analysis) to gravimetric analysis.

[0096]

d10 107nm (as for d10, 10% of the weight of the size of all particles shows that 46nm is not exceeded in this case, as for d50, 50% of the weight of the size of all particles shows that 72nm is not exceeded, and it is shown that, as for d90, 90% of the weight of no size of particles exceeds 107nm.) d50 d90 46nm 72nm A particle shall contain both a primary particle and an aggregate, or a congelation about this point.

The particle with a larger particle size than 500nm was not found out.

[0097] Example A 21.2g polyacrylic acid (molecular weight 90,000) is dissolved in 64ml deionized water. subsequently, the 16g solid-state TiN (it is the particle size of 0.5–30nm of manufacture and a primary particle with the CVR method) — every [ small quantity ] — it added to this solution, agitating violently (magnetic stirrer) pH is set to 3.0–3.5 using a nitric acid, and this suspension is processed for 5 minutes ultrasonically (output : 200W). Next, suction filtration of the suspension is carried out through the circular filter of cellulose acetate/cellulose nitrate with a size [ of a hole ] of 0.45nm using \*\*\*\* of a sintered glass, and a filter cake is dried in 70 degrees C for 10 hours in an oven.

[0098] Thus, it takes in 50ml of solutions containing 2-pyrrolidone which is 100g PEG 1000 (polyethylene glycol whose Mw is 1000g/mol), and 50g about 10g TiN which denaturalized, a 6g alkyl glycoside, and 844g deionized water, and pH is set to 6 using NH3 solution of the concentration of a degree in the middle. Subsequently, this suspension is processed for 5 minutes with an ultrasonic finger.

[0099] In order to determine the property of the particle of suspension, the sample was diluted with the above-mentioned solution and the mean particle diameter of TiN (distribution of the scattered light) was determined by dynamic light scattering. The value of 131nm was acquired.

[0100] The following value was acquired by the supersonic method (gravimetric analysis) to gravimetric analysis.

[0101]

d10 d50 d90 53nm107nm The particle with larger 224nm particle size than 500nm was not found out.

[0102] The black cartridge of marketing of printer HP560 made from Hewlett-Packard C was filled up using the TiN distribution object manufactured in the examples 1 and 2. It printed to the standard paper of Agfa, the special paper of HP, and the bright film of HP. The printing nozzle continued at the long period of time, and did not start blinding. In all examinations, optical density was able to obtain the printed matter of Jet Black (jet-black) in whom resistance was highly excellent to water and the marker.

[0103] although this invention was explained in detail for the purpose of instantiation above — such a detailed point — an only instantiation sake — it is — the expert of this industry — appending — various deformation can be performed except the matter of a claim, without deviating from the pneuma and the range of this invention

[0104] The main features and modes of this invention are as follows.

[0105] 1. Pigment formulation to which 0.1 — pigment [ which are 50nm / at least one sort of ] and (b) weight average molecular weight (Mw) changes [ the first / an average of / particle size chosen from the group which consists of the carbide, the nitride, boride, and silicide of the (a) elements Ti Zr, Hf, Si, germanium, and Sn ] from at least one sort of larger dispersants than 1000, and (c) water.

[0106] 2. The pigment of a component (a) exists as a primary particle, an aggregate, congelations, and/or such mixture, and the particle size of a congelation is an aggregate and a pigment formulation given [ smaller than 500nm / above-mentioned ] in the 1st term.

[0107] 3. Pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term given pigments of component (a) are ZrN, TiN, TiC, and/or SiC.

[0108] 4. Dispersant of Component (B) is Homogeneous Polymer Which Can be Emulsified to \*\*\*\* Again and Copolymer Meltable in Water, Graft Polymer and Graft Copolymer, Random Block Copolymer, and Poly (Ethylene Oxide). Poly (propylene oxide), poly (oxy-methylene), poly (trimethylene oxide), Poly (vinyl methyl ether), polyethyleneimine, poly (acrylic acid), The poly aryl amide, poly (methacrylic acid), poly methacrylamide, Poly (N and N-dimethyl amide), poly (N-isopropyl acrylamide), Poly (N-acrylic glycinamide), poly (N-methacrylic glycinamide), Poly (vinyl

alcohol), poly (vinyl acetate), polyvinyl alcohol / polyvinyl acetate copolymer, The pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term which is a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl oxazolidone and polyvinyl methyl oxazolidone, a cellulose or its derivative, starch or its derivative, gelatin or its derivative, and the polymer that used the amino acid unit as the base.

[0109] Dispersant of Component (B) 5. Anion Nature Condensation Product of Aromatic Sulfonic Acid and Formaldehyde, The phenol which it does not have with the substituent, a formaldehyde, and a sodium bisulfite, A condensation product with sulfo succinate, alkyl benzene sulfonate, and the sulfurated alkoxy-ized fatty alcohol, A part of end hydroxyl [ at least ] is replaced by the resultant with a naphthol, alkanol, or an alkylene oxide with a sulfo group, a maleic-acid monoester, a phthalic-acid monoester, a succinic-acid monoester, or its salt. A pigment formulation given [ a certain / above-mentioned ] in the 1st term.

[0110] 6.(a) Carbide of Elements Ti, Zr, Hf, Si, germanium, and Sn, At least one sort of pigments whose first [ an average of ] particle size chosen from the group which consists of a nitride, a boride, and a silicide is 0.1–50nm, (b) An anion nature sulfo succinate, alkyl benzene sulfonate, The sulfurated alkoxy-ized fatty alcohol or its salt, ethersulfate, Ether carboxylate, a phosphoric ester, a sulfo SUKUSHINA mate, A paraffin sulfonate, olefin sulfonate, SAKUROSHINETO, iso thio NETO, taurate, and lignin type compound, the anion nature condensation product of an aromatic sulfonic acid and a formaldehyde, and a substituent The phenol which it does not have or have, a formaldehyde, and a condensation product with a sodium bisulfite, A part of end hydroxyl [ at least ] by the resultant with a naphthol, alkanol, or an alkylene oxide A sulfo group, A maleic-acid monoester, a phthalic-acid monoester, a succinic-acid monoester, Or what is replaced with the salt, the polymer which used the amino acid unit as the base, And the 4th class alkylammonium compound of positive ionicity and an imidazole, Amphoteric glycinate, propionate and imidazoline, the alkoxylate of a non-ionicity dispersant, An alkanol amide, ester, an amine oxide, an alkyl poly glycoside, and the pigment formulation to which the average molecular weight (Mw) chosen from the group which consists of the resultant of an amine oxide and the compound which can be alkylate-ized changes from at least one sort of 1000 or less dispersants.

[0111] 7. Aliphatic C1–C4 alcohol, aliphatic ketone, polyol, the monochrome hydroxy ether, pyrrolidone, imidazolidone, acetamide, formamide, and pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term that contains further at least one sort of organic solvents chosen from group which consists of such mixture.

[0112] 8. Methanol, Ethanol, Isopropanol, N-Propanol, n-butanol, an isobutanol, t-butanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, A methyl isobutyl ketone, diacetone alcohol, ethylene glycol, A propylene glycol, a butylene glycol, a diethylene glycol, A triethylene glycol, a trimethylol propane, and average molecular weight The polyethylene glycol of 100–4000, A glycerol, ethylene glycol monoalkyl ether, an ethylene glycol monomethyl ether, A diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, The dipropylene-glycol monoethyl ether, a thioglycol, the triethylene-glycol monomethyl ether, The triethylene-glycol monoethyl ether, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, The pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term which contains further at least one sort of organic solvents chosen from the group which consists of N-ethyl pyrrolidone, N vinylpyrrolidone, 1, 3-dimethyl imidazolidone, a dimethylacetamide, dimethyl formamides, and such mixture.

[0113] 9. Pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term which contains further coloring agent chosen from group which changes from insoluble color and water-soluble color to organic pigment, inorganic pigment, carbon black, and water.

[0114] 10.(a) The pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term which consists of 0 – 40% of the weight of an organic solvent about the whole quantity of 10 – 98% of the weight of water, and (d) pigment formulation about the whole quantity of 0.1 – 200% of the weight of a dispersant (b), and (c) pigment formulation about the whole quantity of 0.05 – 80% of the weight of a pigment (a), and (b) pigment formulation about the whole quantity of a pigment formulation.

[0115] 11. Pigment formulation given [ containing the amine which had steric hindrance further / above-mentioned ] in the 1st term.

[0116] 12. The amine with steric hindrance is a pigment formulation given [ containing at least

one 2, 2, 6, and 6-tetrapod alkyl piperidine portion which carried out covalent bond / above-mentioned ] in the 11th term.

[0117] 13.(a) Carbide of Elements Ti, Zr, Hf, Si, germanium, and Sn, The pigment formulation which consists of at least one sort of pigments whose first [ an average of ] particle size chosen from the group which consists of a nitride, a boride, and a silicide is 0.1–50nm, at least one sort of dispersants and (b) (c) water and the (d) organic pigment, an inorganic pigment, and at least one sort of coloring agents other than the component (a) chosen from the group which consists of carbon black.

[0118] 14. How to cover to a substrate the watercolor-pigment formulation containing at least one sort of pigments whose first [ an average of ] particle size chosen from the group which consists of the carbide, the nitride, boride, and silicide of Elements Ti, Zr, Hf, Si, germanium, and Sn using the ink-jet method is 0.1–50nm.

[0119] 15. Ink-jet print processes which cover the drop of a watercolor-pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term to a substrate.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Example The 11.2g poly aspartic acid (molecular weight of 3000g/mol) is dissolved in 64ml deionized water. subsequently, the 16g solid-state TiN (it is the particle size of 0.5–30nm of manufacture and a primary particle with the CVR method) — every [ small quantity ] — it added to this solution, agitating violently (magnetic stirrer) pH is set to 3.0–3.5 using a nitric acid, and this suspension is processed for 5 minutes ultrasonically (output : 200W). Next, suction filtration of the suspension is carried out through the circular filter (HAWP (R) type made from Millipore) of cellulose acetate/cellulose nitrate with a size [ of a hole ] of 0.45nm using \*\*\*\* of a sintered glass, and a filter cake is dried in 70 degrees C for 10 hours in an oven.

[0093] Thus, it takes in 50ml of solutions containing 2-pyrrolidone which is 100g PEG 1000 (polyethylene glycol whose Mw is 1000g/mol), and 50g about 10g TiN which denaturalized, a 6g alkyl glycoside, and 844g deionized water, and pH is set to 6 using NH3 solution of the concentration of a degree in the middle. Subsequently, this suspension is processed for 5 minutes with an ultrasonic finger (finger).

[0094] In order to determine the property of the particle of suspension, the sample was diluted with the above-mentioned solution and the mean particle diameter of TiN (distribution of the scattered light) was determined by dynamic light scattering. The value of 122nm was acquired.

[0095] The following value was acquired by the supersonic method (gravimetric analysis) to gravimetric analysis.

[0096]

d10 107nm (as for d10, 10% of the weight of the size of all particles shows that 46nm is not exceeded in this case, as for d50, 50% of the weight of the size of all particles shows that 72nm is not exceeded, and it is shown that, as for d90, 90% of the weight of no size of particles exceeds 107nm.) d50 d90 46nm 72nm A particle shall contain both a primary particle and an aggregate, or a congelation about this point.

The particle with a larger particle size than 500nm was not found out.

[0097] Example A 21.2g polyacrylic acid (molecular weight 90,000) is dissolved in 64ml deionized water. subsequently, the 16g solid-state TiN (it is the particle size of 0.5–30nm of manufacture and a primary particle with the CVR method) — every [ small quantity ] — it added to this solution, agitating violently (magnetic stirrer) pH is set to 3.0–3.5 using a nitric acid, and this suspension is processed for 5 minutes ultrasonically (output : 200W). Next, suction filtration of the suspension is carried out through the circular filter of cellulose acetate/cellulose nitrate with a size [ of a hole ] of 0.45nm using \*\*\*\* of a sintered glass, and a filter cake is dried in 70 degrees C for 10 hours in an oven.

[0098] Thus, it takes in 50ml of solutions containing 2-pyrrolidone which is 100g PEG 1000 (polyethylene glycol whose Mw is 1000g/mol), and 50g about 10g TiN which denaturalized, a 6g alkyl glycoside, and 844g deionized water, and pH is set to 6 using NH3 solution of the concentration of a degree in the middle. Subsequently, this suspension is processed for 5 minutes with an ultrasonic finger.

[0099] In order to determine the property of the particle of suspension, the sample was diluted with the above-mentioned solution and the mean particle diameter of TiN (distribution of the scattered light) was determined by dynamic light scattering. The value of 131nm was acquired.

[0100] The following value was acquired by the supersonic method (gravimetric analysis) to gravimetric analysis.

[0101]

d10 d50 d90 53nm 107nm The particle with larger 224nm particle size than 500nm was not found out.

[0102] The black cartridge of marketing of printer HP560 made from Hewlett-Packard C was filled up using the TiN distribution object manufactured in the examples 1 and 2. It printed to the standard paper of Agfa, the special paper of HP, and the bright film of HP. The printing nozzle continued at the long period of time, and did not start blinding. In all examinations, optical density was able to obtain the printed matter of Jet Black (jet-black) in whom resistance was highly excellent to water and the marker.

[0103] although this invention was explained in detail for the purpose of instantiation above — such a detailed point — an only instantiation sake — it is — the expert of this industry — appending — various deformation can be performed except the matter of a claim, without deviating from the soul and the range of this invention

[0104] The main features and modes of this invention are as follows.

[0105] 1. Pigment formulation to which 0.1 — pigment [ which are 50nm / at least one sort of ] and (b) weight average molecular weight (Mw) changes [ the first / an average of / particle size chosen from the group which consists of the carbide, the nitride, boride, and silicide of the (a) elements Ti Zr, Hf, Si, germanium, and Sn ] from at least one sort of larger dispersants than 1000, and (c) water.

[0106] 2. The pigment of a component (a) exists as a primary particle, an aggregate, congelations, and/or such mixture, and the particle size of a congelation is an aggregate and a pigment formulation given [ smaller than 500nm / above-mentioned ] in the 1st term.

[0107] 3. Pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term given pigments of component (a) are ZrN, TiN, TiC, and/or SiC.

[0108] 4. Dispersant of Component (B) is Homogeneous Polymer Which Can be Emulsified to \*\*\*\* Again and Copolymer Meltable in Water, Graft Polymer and Graft Copolymer, Random Block Copolymer, and Poly (Ethylene Oxide). Poly (propylene oxide), poly (oxy-methylene), poly (trimethylene oxide), Poly (vinyl methyl ether), polyethyleneimine, poly (acrylic acid), The poly aryl amide, poly (methacrylic acid), poly methacrylamide, Poly (N and N-dimethyl amide), poly (N-isopropyl acrylamide), Poly (N-acrylic glycine amide), poly (N-methacrylic glycine amide), Poly (vinyl alcohol), poly (vinyl acetate), polyvinyl alcohol / polyvinyl acetate copolymer, The pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term which is a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl oxazolidone and polyvinyl methyl oxazolidone, a cellulose or its derivative, starch or its derivative, gelatin or its derivative, and the polymer that used the amino acid unit as the base.

[0109] Dispersant of Component (B) 5. Anion Nature Condensation Product of Aromatic Sulfonic Acid and Formaldehyde, The phenol which it does not have with the substituent, a formaldehyde, and a sodium bisulfite, A condensation product with sulfo succinate, alkyl benzene sulfonate, and the sulfurated alkoxy-ized fatty alcohol, A part of end hydroxyl [ at least ] is replaced by the resultant with a naphthol, alkanol, or an alkylene oxide with a sulfo group, a maleic-acid monoester, a phthalic-acid monoester, a succinic-acid monoester, or its salt. A pigment formulation given [ a certain / above-mentioned ] in the 1st term.

[0110] 6.(a) Carbide of Elements Ti, Zr, Hf, Si, germanium, and Sn, At least one sort of pigments whose first [ an average of ] particle size chosen from the group which consists of a nitride, a boride, and a silicide is 0.1–50nm, (b) An anion nature sulfo succinate, alkyl benzene sulfonate, The sulfurated alkoxy-ized fatty alcohol or its salt, ethersulfate, Ether carboxylate, a phosphoric ester, a sulfo SUKUSHINA mate, A paraffin sulfonate, olefin sulfonate, SAKUROSHINETO, iso thio NETO, taurate, and lignin type compound, the anion nature condensation product of an aromatic sulfonic acid and a formaldehyde, and a substituent The phenol which it does not have or have, a formaldehyde, and a condensation product with a sodium bisulfite, A part of end hydroxyl [ at least ] by the resultant with a naphthol, alkanol, or an alkylene oxide A sulfo group, A maleic-acid monoester, a phthalic-acid monoester, a succinic-acid monoester, Or what is replaced with the salt, the polymer which used the amino acid unit as the base, And the 4th

class alkylammonium compound of positive ionicity and an imidazole, Amphoteric glycinate, propionate and imidazoline, the alkoxylate of a non-ionicity dispersant, An alkanol amide, ester, an amine oxide, an alkyl poly glycoside, and the pigment formulation to which the average molecular weight (Mw) chosen from the group which consists of the resultant of an amine oxide and the compound which can be alkylate-ized changes from at least one sort of 1000 or less dispersants.

[0111] 7. Aliphatic C1-C4 alcohol, aliphatic ketone, polyol, the monochrome hydroxy ether, pyrrolidone, imidazolidone, acetamide, formamide, and pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term that contains further at least one sort of organic solvents chosen from group which consists of such mixture.

[0112] 8. Methanol, Ethanol, Isopropanol, N-Propanol, n-butanol, an isobutanol, t-butanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, A methyl isobutyl ketone, diacetone alcohol, ethylene glycol, A propylene glycol, a butylene glycol, a diethylene glycol, A triethylene glycol, a trimethylol propane, and average molecular weight The polyethylene glycol of 100-4000, A glycerol, ethylene glycol monoalkyl ether, an ethylene glycol monomethyl ether, A diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, The dipropylene-glycol monoethyl ether, a thioglycol, the triethylene-glycol monomethyl ether, The triethylene-glycol monoethyl ether, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, The pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term which contains further at least one sort of organic solvents chosen from the group which consists of N-ethyl pyrrolidone, N vinylpyrrolidone, 1, 3-dimethyl imidazolidone, a dimethylacetamide, dimethyl formamides, and such mixture.

[0113] 9. Pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term which contains further coloring agent chosen from group which changes from insoluble color and water-soluble color to organic pigment, inorganic pigment, carbon black, and water.

[0114] 10.(a) The pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term which consists of 0 - 40% of the weight of an organic solvent about the whole quantity of 10 - 98% of the weight of water, and (d) pigment formulation about the whole quantity of 0.1 - 200% of the weight of a dispersant (b), and (c) pigment formulation about the whole quantity of 0.05 - 80% of the weight of a pigment (a), and (b) pigment formulation about the whole quantity of a pigment formulation.

[0115] 11. Pigment formulation given [ containing the amine which had steric hindrance further / above-mentioned ] in the 1st term.

[0116] 12. The amine with steric hindrance is a pigment formulation given [ containing at least one 2, 2, 6, and 6-tetrapod alkyl piperidine portion which carried out covalent bond / above-mentioned ] in the 11th term.

[0117] 13.(a) Carbide of Elements Ti, Zr, Hf, Si, germanium, and Sn, The pigment formulation which consists of at least one sort of pigments whose first [ an average of ] particle size chosen from the group which consists of a nitride, a boride, and a silicide is 0.1-50nm, at least one sort of dispersants and (b) (c) water and the (d) organic pigment, an inorganic pigment, and at least one sort of coloring agents other than the component (a) chosen from the group which consists of carbon black.

[0118] 14. How to cover to a substrate the watercolor-pigment formulation containing at least one sort of pigments whose first [ an average of ] particle size chosen from the group which consists of the carbide, the nitride, boride, and silicide of Elements Ti, Zr, Hf, Si, germanium, and Sn using the ink-jet method is 0.1-50nm.

[0119] 15. Ink-jet print processes which cover the drop of a watercolor-pigment formulation given [ above-mentioned ] in the 1st term to a substrate.

---

[Translation done.]